

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION
(PCT Rule 61.2)Date of mailing (day/month/year)
10 July 2001 (10.07.01)

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

International application No.
PCT/EP00/09626Applicant's or agent's file reference
0050/050763 BASF/NAEInternational filing date (day/month/year)
02 October 2000 (02.10.00)Priority date (day/month/year)
02 October 1999 (02.10.99)

Applicant

BLUM, Rainer et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

 in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

26 April 2001 (26.04.01)

 in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Claudio Borton

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050763 BASF/NAE	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09626	International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	Priority date (day/month/year) 02 October 1999 (02.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 133/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 April 2001 (26.04.01)	Date of completion of this report 14 December 2001 (14.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09626

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-58, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____,

pages _____, filed with the letter of _____.

the claims, Nos. _____, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. 1-34, filed with the letter of _____,

Nos. _____, filed with the letter of _____.

the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/09626

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III

The expressions used in the claims are vague and unclear and leave the reader unsure as to the meaning of the technical features in question. As a result, the definition of the subject matter of these claims is unclear (PCT Article 6).



(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/25356 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 133/00, 175/04, B05D 3/06, C08F 2/46**

Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, 48165 Münster (DE). **BINDER, Horst** [DE/DE]; Schwimmbadstrasse 24, 68623 Lampertheim (DE). **PAULUS, Wolfgang** [DE/DE]; Pfannenstiel 68, 55270 Ober-Olm (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, 67251 Freinsheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/09626**

(74) Anwalt: **DRES. FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT**; Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2000 (02.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 521.0 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE

Veröffentlicht:

- *Mit internationalem Recherchenbericht.*
- *Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.*

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];

67056 Ludwigshafen (DE). **BASF COATINGS AG** [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

67157 Wachenheim (DE). **HINTZE-BRUENING,**

(54) Title: SOLID SUBSTANCE MIXTURE CONTAINING BONDS THAT CAN BE ACTIVATED BY ACTINIC RADIATION AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT AKTINISCHER STRAHLUNG AKTIVIERBARE BINDUNGEN ENTHALTENDES FESTES STOFFGEMISCH UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to solid substance mixtures containing: (A) at least one solid (meth)acrylate copolymerizate having a numerical average molecular weight ranging from 850 to 10,000 and having a non-uniformity of molecular weight Mw/Mn ranging from 1.0 to 5.0, containing at least one group (a) with at least one bond that can be activated by actinic radiation, and; (B) at least one solid compound containing a base structure and, bound thereto, more than one group (a), on average, with at least one bond per molecule that can be activated by actinic radiation. The invention also relates to the use of the solid substance mixtures as coating substances, adhesives or as sealing compounds, of which all can be thermally cross-linked and/or cross-linked by actinic radiation, or for producing coating substances, adhesives or sealing compounds, of which all can be thermally cross-linked and/or cross-linked by actinic radiation.

WO 01/25356 A1

(57) Zusammenfassung: Feste Stoffgemische, enthaltend (A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts Mw/Mn von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; und (B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül; sowie ihre Verwendung als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.



Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feste Stoffgemische, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen und mindestens zwei stofflich unterschiedliche Verbindungen enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffgemische. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, die unter Verwendung der neuen Stoffgemische herstellbar sind. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, bei dem die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen angewandt werden. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue grundierte oder ungrundierte Substrate, die neue Beschichtungen, Klebstoffe und/oder Dichtungen enthalten.

Die Beschichtung oder die Lackierung von grundierten oder ungrundierten Substraten mit festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, die mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können, gewinnt zunehmend an Interesse. Grund hierfür sind zu erwartende Vorteile bei der Oberflächenglättung und der geringeren thermischen Belastung der Substrate, die sich gegenüber rein thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen aus der Trennung von Aufschmelzprozess und Härtungsreaktion ergeben.

25

Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen zu verstehen.

Bei der praktischen Entwicklung von mit aktinischer Strahlung härtbaren festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, insbesondere von Pulverlacken, treten indes eine Reihe von Problemen zutage.

- 5 Hauptproblem, insbesondere bei radikalisch härtbaren Systemen auf der Basis der anwendungstechnisch besonders attraktiven (meth)acrylatfunktionalisierter Polyurethane, ist die vorzeitige thermisch initiierte Polymerisation. Diese thermische Polymerisation führt zu Problemen bei der Aufarbeitung der Feststoffe zu Pulverlacken, zu der meist mehrfache Aufschmelzprozesse notwendig sind.
- 10 Noch unangenehmer ist die vorzeitige thermische Polymerisation beim Aufschmelzen der Pulverlacke auf den Substraten vor der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Der prinzipielle Vorteil von strahlenhärtbaren Pulverlacken gegenüber thermisch härtbaren Pulverlacken, insbesondere bezüglich der Oberflächenglättung, der wegen der Trennung von Aufschmelzprozess und Härtungsreaktion resultiert, kann dann nicht realisiert werden.
- 15

Durch die Zugabe ausreichender Mengen an Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin oder Hydrochinon kann die unerwünschte vorzeitige thermische Polymerisation verhindert werden, gleichzeitig wird aber auch die Reaktivität bei der Belichtung mit aktinischer Strahlung soweit vermindert, daß technisch uninteressante lange Belichtungszeiten resultierten.

Weitere Probleme ergeben sich aus der Forderung nach Blockfestigkeit und niedriger Schmelztemperatur der festen strahlenhärtbaren Pulverlacke, niedriger Viskosität der Schmelzen und guter Elastizität der Beschichtungen. Bei diesen Problemen bestehen mehrfache Scherenfunktionen: (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane mit niedriger Schmelztemperatur und niedriger Schmelzeviskosität sind meist kristalline monomere Verbindungen oder sehr niedermolekulare oligomere Feststoffe, die nach der Vernetzung spröde Filme bzw. Beschichtungen ergeben. Höhermolekulare (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane ergeben meist elastischere Filme, haben aber hohe

Aufschmelztemperaturen und bilden hochviskose Schmelzen, was die Oberflächenglätte vermindert.

Des weiteren ist die Herstellung der (meth)acrylatfunktionalisierten Polyurethane vergleichsweise aufwendig und daher teuer. Außerdem lassen die bisher bekannten strahlenhärtbaren Pulverlacke hinsichtlich der Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Witterungsbeständigkeit der hieraus hergestellten Beschichtungen zu wünschen übrig.

10 Dies gilt mutatis mutandis auch für die Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Wegen ihrer wirtschaftlichen und technologischen Attraktivität hat es nicht an Versuchen gefehlt, die strahlenhärtbaren Pulverlacke weiterzuentwickeln.

15 So beschreiben die deutsche Patentanmeldung DE-A-24 36 186 oder das US-Patent 3,974,303 pulvelförmige und thermoplastische Polymere, die 0,5 bis 3,5 polymerisierbare ungesättigte Doppelbindungen pro 1000 Molgewicht aufweisen, und ihre Verwendung als strahlenhärtbare Bindemittel. Speziell wird ein (meth)acrylatfunktionalisiertes Polyurethan beschrieben, das aus

20 Toluylendiisocyanat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis von 3 : 3 : 1 in der Schmelze hergestellt wird. Das (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethan weist einen Schmelzpunkt von etwa 65°C und einen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen von 2,9 Doppelbindungen pro 1.000 Molekulargewicht auf. Es werden indes keine

25 Angaben zur Stabilität der Schmelze gemacht. Es kann als solches als ein mit aktinischer Strahlung härtbarer Pulverlack verwendet werden. Angaben zur Stabilität und zur mechanischen Qualität der hiermit hergestellten Beschichtungen werden nicht gemacht. Wegen ihres hohen Gehalts an aromatischen Strukturen steht indes zu erwarten, daß die hieraus hergestellten

30 Beschichtungen nicht witterungsstabil sind, sondern unter dem Einfluß von Sonnenlicht zur Vergilbung neigen.

Das US-Patent 4,208,313 beschreibt ungesättigte Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, wobei unter anderem auch mit UV-Strahlung härtbare Pulverlacke erwähnt werden. Die beschriebenen 5 Stoffe sind aber Lösungen und/oder ölige Flüssigkeiten. Hinweise auf eine Lösung der oben beschriebenen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke ergeben sich hieraus nicht.

10 Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 636 669 beschreibt Mischungen aus ungesättigten Polyester oder (meth)acrylatfunktionalisierten Polyacrylaten, wobei die Polyacrylate in einer konventionellen Polymerisation erhalten werden, und mit Vinylethern oder (Meth)Acrylethern funktionalisierten Polyurethanen als Vernetzungsmitteln. Aus den Beispielen gehen nur Mischungen aus Polyester 15 und Vinyletherurethanen hervor. Die Vinyletherurethane werden in Chloroform als Lösemittel hergestellt. Lehren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Polyurethanen unter Überwindung der oben angegebenen komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke werden nicht gegeben.

20

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 410 242 sind Polyurethane bekannt, die (Meth)acryloylgruppen in einer Menge, entsprechend 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, an $=C=C=$ (Molekulargewicht 24), enthalten. Diese bekannten Polyurethane weisen nicht näher spezifizierte Schmelzpunkte 25 oder Schmelzintervalle im Temperaturbereich von 50 bis 180°C auf. Für ihre Herstellung werden Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls den höheren Homologen dieser Diisocyanate, 2,4-Diisocyanatotoluol und dessen technische Gemische mit 2,6-30 Diisocyanatotoluol (Toluylendiisocyanat) sowie Biuret-, Isocyanurat- oder Urethan-modifizierte Polyisocyanate auf Basis dieser einfachen Polyisocyanate

verwendet. Hinsichtlich der Polyurethane auf der Basis aromatischer Polyisocyanate gilt das vorstehend Gesagte. Ansonsten ist es schwierig, auf der Basis dieser Polyisocyanate Polyurethane herzustellen, die ein besonders enges Schmelzintervall oder gar einen definierten Schmelzpunkt aufweisen.

5 Insbesondere führt die Verwendung von Polyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität >2 zu Polyurethanen einer unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilung, so daß sie in strahlenhärtbaren Pulverlacken nur bedingt verwendbar sind. Einige der in den Beispielen genannten Polyurethane weisen zwar einen Beginn der Erweichung bei praktikablen Temperaturen von 85-

10 95°C auf, durch ihre hohe Verzweigung ist aber bei diesen Temperaturen die Schmelzeviskosität für ihre Verwendung in strahlenhärtbaren Pulverlacken zu hoch. Des Weiteren werden die Polyurethane in Ethylacetat als Lösemittel hergestellt, wonach das Lösemittel bei niedrigen Temperaturen im Vakuum verdampft werden muß. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische

15 Vernetzung der Schmelzen ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke wird nicht gegeben.

20 Aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 783 534 gehen (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane hervor, die unter Mitverwendung von monofunktionellen Hydroxyverbindungen ohne ungesättigte Gruppen erhalten werden. Dadurch wird zwar die Viskosität gesenkt, aber durch diese nichtreaktiven terminalen Gruppen die Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer

25 Strahlung abgesenkt. Gewünscht sind indes mit Peroxiden thermisch vernetzte Lackierungen. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische Vernetzung ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer UV-Pulverlack-

30 Systeme wird nicht gegeben.

Die geschilderten Probleme können mit Hilfe von (meth)acrylatfunktionalisierten (Meth)Acrylatcopolymerisaten mit vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht und vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, wie sie durch die Technik der Hochtemperaturpolymerisation zugänglich sind, zwar verringert, 5 indes nicht befriedigend gelöst werden. (Meth)acrylatfunktionalisierte Methacrylatcopolymerisate dieser Art werden in den Europäischen Patentschriften EP-A-0 650 978, 0 650 979 oder 0 650 985 oder der internationalen Patentanmeldung WO 97/46549 beschrieben.

10 Die internationale Patentanmeldung WO 99/14254 beschreibt Mischungen aus olefinisch ungesättigten Harzen und Vernetzern, wobei die Vernetzer Vinylether-, 1-Propenylether- oder 1-Butenylethergruppe enthalten. Gegebenenfalls kann noch ein weiterer Vernetzer mit verwendet werden, der (meth)acrylatfunktionalisiert ist. Angaben zur Stabilisierung der Systeme werden nicht gemacht.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue feste Stoffgemische bereitzustellen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen und mindestens zwei stofflich voneinander verschiedene Verbindungen enthalten und die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern 20 die sich in einfacher Weise herstellen lassen, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmelzen, in der Schmelze stabil sind und dabei eine niedrige Schmelzeviskosität haben, nicht zu einer vorzeitigen thermischen Vernetzung neigen, eine hohe Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer Strahlung zeigen, in Pulverform nicht blocken, sondern frei fließen, und für die Herstellung neuer, 25 insbesondere pulverförmiger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sehr gut geeignet sind, wobei die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen liefern sollen, die eine hohe Härte, Elastizität, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Witterungsstabilität und insbesondere die 30 Beschichtungen, speziell die Lackierungen, eine sehr glatte Oberfläche und einen sehr guten optischen Gesamteindruck aufweisen sollen.

Demgemäß wurde das neue feste Stoffgemisch, enthaltend

5 (A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymersat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer durch aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung; und

10 (B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül;

15 gefunden, das im folgenden als „erfindungsgemäßes Stoffgemisch“ bezeichnet wird.

20 Außerdem wurden die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Stoffgemische hergestellt werden und im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

25 Desweiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, bei dem man

(1) mindestens einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

30 (1.1) einer Schmelze,
(1.2) eines Pulvers,

- (1.3) einer Pulverslurry oder
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

5 auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarrt lässt oder durch Erhitzen 10 weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,
- (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

15 (4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- (4.3) nach dem Erstarren

20 mit aktinischer Strahlung härtet.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate aus den 25 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Darüberhinaus wurden die neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen 30 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und im folgenden als

„erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden die neuen grundierten oder ungrundierten Substrate 5 gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung, Klebschicht und/oder Dichtung aufweisen und im folgenden zusammenfassend als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der nachfolgenden 10 Beschreibung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer 15 Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder Doppelbindungen. 20 Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

25 Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Stoffgemisches ist mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), insbesondere ein Methacrylatcopolymerisat (A).

Es weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 850 bis 10.000, 30 vorzugsweise 900 bis 9.500, bevorzugt 950 bis 9.000, besonders bevorzugt 950 bis 8.500, ganz besonders bevorzugt 1.000 bis 8.000 und insbesondere 1.000 bis

7.500 auf. Seine Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n liegt bei 1,0 bis 5,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,5, insbesondere 1,0 bis 4,0.

Im statistischen Mittel enthält das erfundungsgemäß zu verwendende
5 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer Doppelbindung.

Demnach enthält die Gruppe (a) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die
10 Doppelbindungen konjugiert sein. Erfundungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der Gruppe (a) vorliegen. Erfundungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

15 Des Weiteren enthält das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich eins, zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 1,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich
20 einerseits nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangsprodukte des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A), die sich andererseits wieder nach dessen Anwendungszwecken richten.

25 Werden im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) pro Molekül angewandt, sind die mindestens zwei Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei,
30 Gruppen (a) verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, 5 Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen.

Demnach kann der erfindungsgemäße Feststoff eine Kombination von zwei, drei, 10 vier oder mehr, insbesondere aber von zwei, der vorstehend genannten Gruppen (a), beispielsweise

- (Meth)acrylatgruppen und
Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-,
15 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- 20 - Cinnamatgruppen und
(Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- 25 - Vinylethergruppen und
Cinnamat-, (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl-
- 30 -

und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen; oder

5

- Allylgruppen und
(Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Isoprenyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isopropenyl-, und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen.

15 Erfnungsgemäß sind die Kombinationen der (Meth)Acrylatgruppe, insbesondere der Acrylatgruppe, mit mindestens einer, insbesondere einer, weiteren Art von Gruppen (a) von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Wird nur eine Art von Gruppen (a) verwendet, werden vorzugsweise (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, verwendet.

20

Die (Meth)Acrylatcopolymere (A) können nach beliebigen Copolymerisationsmethoden hergestellt werden. Erfnungsgemäß ist es von Vorteil, sie durch

25 (1) radikalische Hochtemperaturpolymerisation von

(m1) mindestens einem Methacrylat und

(m2) mindestens einem hiermit copolymerisierbaren Monomeren, wobei

30

(m3) 5,0 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (m1) und
(m2) nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppen (b)
tragende Monomeren sind; und

5 (2) polymeranaloge Umsetzung des resultierenden mindestens eine reaktive
funktionelle Gruppe (b) tragenden Methacrylatcopolymers mit

(m4) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine mit
aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine
10 zur Gruppe (b) komplementäre reaktive funktionelle Gruppe (c),
wodurch die Gruppe (a) resultiert;

herzustellen.

15 Die radikalische Hochtemperaturpolymerisation wird vorzugsweise bei Temperaturen von 140 bis 220, bevorzugt 145 bis 210 und insbesondere 150 bis 200°C in konzentrierter Lösung oder in Substanz in der Schmelze durchgeführt. Hierbei werden vorzugsweise radikalische Initiatoren wie organische Peroxide,
20 organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether verwendet, die bei Temperaturen von 140 bis 200 °C Radikale liefern.

25 Beispiele geeigneter Methacrylate (m1), die keine reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, sind Methacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische Methacrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-,
30 Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylmethacrylat; Methacrylsäureoxaalkylester oder -

oxacycloalkylester wie Ethyltriglykolmethacrylat und Methoxyoligoglykolmethacrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie Methacrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle Methacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-dimethacrylat; Trimethylolpropantrimethacrylat; oder Pentaerythritetramethacrylat; enthalten.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (m1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Beispiele geeigneter Monomere (m2), die keine reaktiven funktionellen Gruppen tragen, sind Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -acrylat; cycloaliphatische Acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylacrylat; Methacrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykolacrylat und Methoxyoligoglykolacrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie Acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-dicrylat; Trimethylolpropantriacrylat; oder Pentaerythritetraacrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (m2) solche Mengen

zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Weitere Beispiele geeigneter Monomere (m2), die keine reaktiven funktionellen
5 Gruppen (b) tragen, sind

- Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimmer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.
- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Alkylstyrole, insbesondere Vinyltoluol;

- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, 5 Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma 10 Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- 15 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 20 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxsilan-enthaltende Vinylmonomere, 25 herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Vorteilhafterweise werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der 30 Monomeren (m1) und (m2), 50 bis 85 Mol-% der Monomeren (m1) und 15 bis 50

Mol-% der Monomeren (m2) für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) angewandt.

Wesentlich ist, daß 5,0 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der 5 Monomeren (m1) und (m2), Monomere (m3) sind, die mindestens eine, insbesondere eine, nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppe (b) tragen. Die reaktive funktionelle Gruppe (b) ist in der Lage, mit komplementären funktionellen Gruppen (c) Reaktionen, insbesondere Additions- oder Kondensationsreaktionen, einzugehen.

10

Diese komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c) sind in den Verbindungen (m4) enthalten, mit denen das durch Hochtemperaturpolymerisation gebildete (Meth)acrylatcopolymerisat in polymeranaloger Reaktion zu dem erfindungsgemäß zu verwendenden 15 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) umgesetzt wird. Die polymeranaloge Reaktion erfolgt vorzugsweise in einem Reaktionsextruder bei Temperaturen von 90 bis 140°C, Verweilzeiten von 3 bis 20 Minuten und Umsätzen von 50 bis 100%.

Beispiele geeigneter komplementärer Gruppen (b) und (c) gehen aus der 20 folgenden Übersicht hervor.

Übersicht: Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c)

	<u>(b)</u>	<u>und</u>	<u>(c)</u>
25		oder	
	<u>(c)</u>	<u>und</u>	<u>(b)</u>
	-SH		-C(O)-OH
30	-NH ₂		-C(O)-O-C(O)-

18

$-\text{OH}$ $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}-(\text{CO})-\text{NH}_2$	$-\text{NCO}$ $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}$
---	--

5 -O-(CO)-NH₂ -CH₂-OH

$$-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$$

$$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(-\text{C}(\text{O})\text{OR})_2$$

10 -NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

$$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^1\text{R}^2$$

15 >Si(OR)₂

8

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2$$

20

25 -O-C(O)-CR=CH_2 -OH

$$-\text{O}-\text{CR}=\text{CH}_2 \quad -\text{NH}_2$$

30 $\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-R}$

In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R¹ und R² stehen für gleiche oder 5 verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Beispiele geeigneter Monomere (m3) und Verbindungen (m4) sind

10 - 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-,
4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Neopentylglykol-,
Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Dibutylenglykol-,
Triethylenglykolacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -
vinylether, -allylether, -dicyclopentadienylether, -norbornenylether, -
15 isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether;

- Trimethylolpropandi-, Glycerindi-, Trimethylolethandi-, Pentaerythrittri-
oder Homopentaerythritriacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -
cinnamat, -vinylether, -allylether, -dicyclopentadienylether, -
20 norbornenylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether;
oder

- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton,
und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltige Monomeren;

25 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder
Crotionsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten
Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Bevorzugt wird das
Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem
30 Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist
unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf

Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;

- olefinisch ungesättigte Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure, Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester;
- 5 - (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl-, N-Hydroxymethyl-, N-Butoxymethyl- und/oder N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid;
- 10 - 2-Aminoethyl(meth)acrylat und/oder 3-Aminopropyl(meth)acrylat;
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure,;
- 15 - Acrolein, Methacrolein, Vinylmethylketon, 1-[(Meth)acryloyloxy]acetylacetone und/oder 2-Carbamoyloxyethyl(meth)acrylat; und/oder
- 20 - Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC).
- 25 - Weitere Einzelheiten der Herstellung und der Eigenschaften der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) gehen aus den europäischen Patentschriften EP-
- 30 - A-0 650 985, 0 650 978 und 0 650 979 hervor.

Die (Meth)Acrylatcopolymere (A) sind in den erfindungsgemäßen Stoffgemischen vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße Stoffgemisch, 5,0 bis 95, bevorzugt 10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85, ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 5 75 Gew.-% enthalten.

Der weitere erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Stoffgemischs ist mindestens eine feste Verbindung (B). Sie enthält eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine, 10 vorzugsweise mehr als 1,3, bevorzugt mehr als 1,5, besonders bevorzugt mehr als 1,6, ganz besonders bevorzugt mehr als 1,8 und insbesondere mehr als 2 Gruppe(n) (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung, insbesondere einer Doppelbindung, pro Molekül.

15 Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind die vorstehend beschriebenen; das dort Gesagte gilt hier sinngemäß.

Die Gruppen (a) der festen Verbindungen (B) sind über Urethan-, Ester -, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Urethangruppen, an die 20 Grundstruktur des erfindungsgemäßen Feststoffs gebunden. Hierfür kommen die folgenden beiden verküpfenden Strukturen I und II in Betracht:

Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und

25 **Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).**

In der festen Verbindung (B) können beide verküpfenden Strukturen I und II oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren 30 vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

Die Gruppen (a) sind an die Grundstruktur endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen Gruppen in der Grundstruktur, mit denen die Ausgangsprodukte der 5 Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen (a) gezielt 10 gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Feststoffs ist.

Die Grundstruktur der festen Verbindung (B) ist niedermolekular, oligomer und/oder polymer. D.h., die feste Verbindung (B) ist eine niedermolekulare 15 Verbindung, ein Oligomer oder ein Polymer. Oder aber die feste Verbindung (B) weist niedermolekulare und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf, d.h., er ist ein Gemisch von niedermolekularen Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, 20 Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem 25 Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstruktur enthält aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen bzw. Bausteine oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält sie cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische 5 Strukturen, oder besteht aus diesen.

Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

10 Beispiele cycloaliphatischer Strukturen sind Cyclobutan-, Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbonan-, Camphan-, Cyclooctan- oder Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

15 Beispiele aliphatischer Strukturen sind lineare oder verzweigte Alkylketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie aus der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, kann außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

20 Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, ist von linearer, verzweigter, hyperverzweigter oder dendrimerer Struktur.

25 Sie kann mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (d) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine miteinander zu der Grundstruktur verknüpft werden. Diese werden im allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch aktinische Strahlung und/oder thermisch initiierte Polymerisation und/oder Vernetzung nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, 30 Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-,

Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, 5 Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von diesen Gruppen sind die Ether-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Carbonsäureamid-, Harnstoff-, Urethan-, Imid- und Carbonatgruppen, insbesondere die Carbonsäureester- und die Urethangruppen, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

10 Vorteilhafte oligomere und polymere Grundstrukturen leiten sich somit ab von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen. Zu diesen Begriffen wird 15 ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

20 Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polylactone, 25 Polycarbonate, Polyether, Polyester-Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide. Von diesen sind die Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Ganz besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung von 30 Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, weswegen Grundstrukturen auf dieser Basis ganz besonders bevorzugt

Die Grundstruktur kann ferner die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, die mit reaktiven funktionellen Gruppen (b) der eigenen Art oder mit anderen, komplementären, funktionellen Gruppen (c)

5 radikalisch, ionisch und/oder thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Hierbei können die komplementären funktionellen Gruppen (b) und (c) in ein und derselben Grundstruktur vorliegen, was bei sogenannten selbstvernetzenden Systemen der Fall ist. Die funktionellen Gruppen (c) können indes auch in einem weiteren, stofflich von dem erfindungsgemäßen Feststoff

10 verschiedenen Bestandteil, beispielsweise einem Vernetzungsmittel, vorliegen, was bei sogenannten fremdvernetzenden Systemen der Fall ist. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, verwiesen. Reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c) werden insbesondere dann verwendet, wenn der

15 erfindungsgemäße Feststoff mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbar sein soll (Dual Cure). Sie werden so ausgewählt, daß sie die mit aktinischer Strahlung initiierte Polymerisation der olefinischen Doppelbindungen der Gruppen (a) nicht stören oder gar völlig verhindern. Indes können reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c), die an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen addieren, in

20 untergeordneten, d. h. in nicht störenden, Mengen mit verwendet werden.

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (b) und (c) gehen aus der vorstehenden Übersicht hervor.

25 Sofern die reaktiven komplementären Gruppen (b) und/oder (c) mit verwendet werden, sind sie dem erfindungsgemäßen Feststoff vorzugsweise in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 0,1 bis 4 Gruppen pro Molekül, enthalten.

30 Eine besonders vorteilhafte feste Verbindung (B) enthält neben den vorstehend beschriebenen Gruppen (a) sowie gegebenenfalls (b), (c), (d), und/oder (f) noch mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e). Vorzugsweise enthält die

besonders vorteilhafte feste Verbindung (B) 0,01 bis 1,0 Mol-%, bevorzugt 0,02 bis 0,9 Mol-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,85 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,04 bis 0,8 Mol-%, und insbesondere 0,05 bis 0,75 Mol-%, speziell 0,06 bis 0,7 Mol-%, jeweils bezogen auf die in der festen Verbindung (B)

5 vorhandenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen, insbesondere Doppelbindungen, des chemischen gebundenen Stabilisators (e).

Bei dem chemisch gebundenen Stabilisator (e) handelt es sich um Verbindungen, die sterische gehinderte Nitroxylradikale ($>\text{N-O}\bullet$) sind oder liefern, die im

10 modifizierten Denisov-Zyklus freie Radikale abfangen.

Beispiele geeigneter chemisch gebundener Stabilisatoren (e) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem

15 Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist. Ergänzend wird auf das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 293 bis 295, verwiesen.

20 Der chemisch gebundene Stabilisator (e) kann auch in dem festen (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthalten sein. Hierbei gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

Die Grundstruktur kann des weiteren chemisch gebundenen Photoinitiatoren

25 und/oder Photocoinitiatoren (f) enthalten. Beispiele geeigneter chemisch gebundener Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9.

30 erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Band 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf

Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Ein Beispiel für einen geeigneten Photocoinitiator ist Anthracen. Wenn die chemisch gebundenen Photoinitiatoren 5 und/oder Photocoinitiatoren (f) mit verwendet werden, sind sie in der festen Verbindung (B) in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 0,01 bis 2,0 Gruppen (f) pro Molekül, enthalten.

Die chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) 10 können auch in dem festen (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthalten sein. Hierbei gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

Die Herstellung der Grundstrukturen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Synthesemethoden der 15 niedermolekularen organischen Chemie und/oder der Polymerchemie. Was die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen betrifft, die sich von Polyestern, Polyester-Polyethern, Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, insbesondere aber den Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, ableiten, werden die üblichen und bekannten 20 Methoden der Polyaddition und/oder Polykondensation angewandt.

Bekanntermaßen werden die ganz besonders bevorzugten Polyurethane und Polyester-Polyurethane aus Polyolen und Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Polyaminen und Aminoalkoholen hergestellt. Hierbei werden die Polyole und 25 Diisocyanate sowie gegebenenfalls die Polyamine und Aminoalkohole in Molverhältnissen angewandt, daß hydroxylgruppenterminierte oder isocyanatgruppenterminierte Polyurethane oder Polyester-Polyurethane resultieren.

30 Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen

Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethane und Polyester-Polyurethane bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung 5 geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, 20 abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-25 Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 30 93 785 beschrieben wird; Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate. Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von 5 Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- Carbodiimid und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils 10 der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat.

15

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole oder höherfunktionelle Polyole zur Einführung von Verzweigungen.

20

Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

25

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigen und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

30

hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

5

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb 10 bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder 15 Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte 20 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclo[4.2.1]octane-2,3-dicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, 25 Endomethylentetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, 30 insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen oder Polyolen mit 1 bis 4-C-Atomen. Außerdem können auch die 5 Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

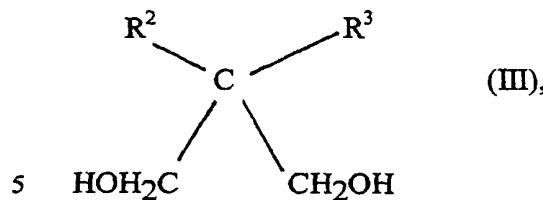
Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.- 10 Butylbenzoesäure Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sonstige Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure oder das Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1.

15 Beispiele geeigneter Polyole sind Diole, Triole, Tetrole und Zuckeralkohole, insbesondere aber Diole. Üblicherweise werden die höherfunktionellen Polyole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der 20 Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.

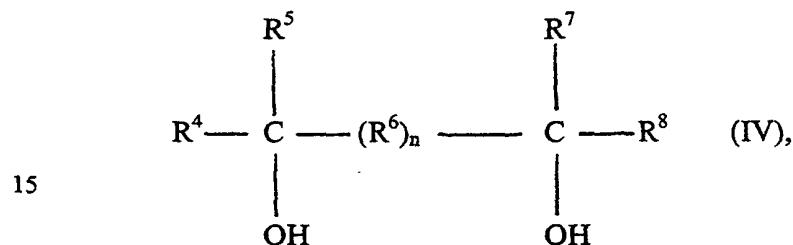
Geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, 25 Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.

30

Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel III oder IV:



in der R² und R³ jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R² und/oder R³ nicht 10 Methyl sein darf;



in der R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder 20 einen Arylrest stehen und R⁶ einen Alkandiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylenrest oder einen ungesättigten Alkendiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole III der allgemeinen Formel III sind alle Propandiole der Formel 25 geeignet, bei denen entweder R² oder R³ oder R² und R³ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Di-30 propylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole IV der allgemeinen Formel IV können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

5

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter Tetrole sind Pentaerythrit oder Homopentaerythrit.

Beispiele geeigneter höher funktioneller Polyole sind Zuckeralkohole wie Threit, Erythrit, Arabin, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit.

Die vorstehend genannten höherfunktionellen Polyole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

20

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

25

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind hydroxylgruppenhaltige Polybutadiene oder Polyurethane.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entst ndigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $\text{(-CO-(CHR}^9\text{)}_m\text{-CH}_2\text{-O-)}$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^9 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999 10000 10005 10010 10015 10020 10025 10030 10035 10040 10045 10050 10055 10060 10065 10070 10075 10080 10085 10090 10095 10100 10105 10110 10115 10120 10125 10130 10135 10140 10145 10150 10155 10160 10165 10170 10175 10180 10185 10190 10195 10200 10205 10210 10215 10220 10225 10230 10235 10240 10245 10250 10255 10260 10265 10270 10275 10280 10285 10290 10295 10300 10305 10310 10315 10320 10325 10330 10335 10340 10345 10350 10355 10360 10365 10370 10375 10380 10385 10390 10395 10400 10405 10410 10415 10420 10425 10430 10435 10440 10445 10450 10455 10460 10465 10470 10475 10480 10485 10490 10495 10500 10505 10510 10515 10520 10525 10530 10535 10540 10545 10550 10555 10560 10565 10570 10575 10580 10585 10590 10595 10600 10605 10610 10615 10620 10625 10630 10635 10640 10645 10650 10655 10660 10665 10670 10675 10680 10685 10690 10695 10700 10705 10710 10715 10720 10725 10730 10735 10740 10745 10750 10755 10760 10765 10770 10775 10780 10785 10790 10795 10800 10805 10810 10815 10820 10825 10830 10835 10840 10845 10850 10855 10860 10865 10870 10875 10880 10885 10890 10895 10900 10905 10910 10915 10920 10925 10930 10935 10940 10945 10950 10955 10960 10965 10970 10975 10980 10985 10990 10995 10999 11000 11005 11010 11015

Formel $H\text{-(}-O\text{-(}CHR^{10}\text{)}_0\text{-)}_pOH$, wobei der Substituent R^{10} = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkyrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiol^e 5 wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Auch diese Polyole können als solche für die Herstellung der Polyurethane oder Polyester-Polyurethane verwendet werden.

10

Zur Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane können Polyamine und Aminoalkohole verwendet werden, die eine Molekulargewichtserhöhung der Grundstruktur bewirken. Wesentlich ist hierbei, daß die Polyamine und Aminoalkohole in einer Menge angewandt werden, daß noch freie 15 Isocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen im Molekül verbleiben.

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen.

20 Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

25 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenoethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 30 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Diethanolamin oder 10 Triethanolamin.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden vorstehend beschriebenen Gruppen (a) werden mit Hilfe geeigneter Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur oder nach der Herstellung der Grundstruktur durch polymeranaloge 15 Reaktionen eingeführt, wodurch der erfindungsgemäße Feststoff resultiert.

Es ist erfindungswesentlich, daß bei der Umsetzung der Ausgangsprodukte (a) die vorstehend beschriebenen verknüpfenden Urethangruppen I und/oder II entstehen.

20 Die Auswahl der Ausgangsprodukte (a) richtet sich daher vor allem danach, ob

- (i) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Isocyanatgruppen und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Isocyanatgruppen oder
- 25 (ii) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppen und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Hydroxylgruppen

30 vorhanden sind.

Im Falle (i) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Hydroxylgruppe, die mit den freien Isocyanatgruppen der Grundstruktur und/oder den Isocyanatgruppen der übrigen Ausgangsprodukte zu den verknüpfenden Urethangruppen I reagiert.

5 Im Falle (ii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Isocyanatgruppe, die mit den Hydroxylgruppen der Grundstruktur und/oder den Hydroxylgruppen der übrigen Ausgangsprodukten zu den verknüpfenden Urethangruppen II reagiert.

In einer dritten Variante (iii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) bereits eine
10 vorgebildete verknüpfende Urethangruppe I oder II. Außerdem enthalten diese Ausgangsprodukte (a) mindestens zwei, insbesondere zwei, reaktive funktionelle Gruppen, die mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen in weiteren Ausgangsprodukten zu den zweibindigen funktionellen Gruppen (c) reagieren. Beispiele gut geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend
15 beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (e) und (f), von denen die Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen besonders vorteilhaft sind und erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (i) sind demnach
20 übliche und bekannte Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen, wie die vorstehend beschriebenen Monomeren (m3). Von diesen sind die Acrylate, insbesondere 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat, speziell 2-Hydroxyethylacrylat, von besonderem Vorteil und werden deshalb
25 erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte
30 - der nachstehend beschriebenen Diisocyanate, vorzugsweise der linearen Diisocyanate, mit

- Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe, vorzugsweise eine der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine der vorstehend beschriebenen Gruppen (a), insbesondere Acrylatgruppen, enthalten;

5

im Molverhältnis 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, insbesondere 1 : 1.

Beispiele besonders gut geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-

10 Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die Umsetzungsprodukte der

15 - vorstehend beschriebenen Addukte im Molverhältnis 1 : 1 von Diisocyanaten und Verbindungen, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe und mindestens eine Gruppe (a) enthalten, mit

20 - trifunktionellen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere drei isocyanatreaktive Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthalten,

im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die
25 Umsetzungsprodukte der Addukte von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1 mit Trimethylolpropan im Molverhältnis 1 : 1.

Weitere Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die
30 Umsetzungsprodukte von

- Triisocyanaten, insbesondere von Isocyanuraten der vorstehend beschriebenen Diisocyanate, mit
- Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (a) enthalten,

5 im Molverhältnis 1 : 1.

10 Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die Umsetzungsprodukte der Isocyanurate von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

15 Vorzugsweise werden die Varianten (i) und (ii) mit den entsprechenden Ausgangsprodukten (a) angewandt, wobei die Variante (i) bevorzugt wird. Hierbei ergeben sich weitere Vorteile, wenn die entsprechenden Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur eingesetzt werden, weswegen diese Variante ganz besonders bevorzugt angewandt wird.

20 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (e) für die Einführung der chemisch gebundenen Stabilisatoren (e) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist und die eine

25 Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Ausgangsprodukt (e) ist das Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

30 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (f) für die Einführung der chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) sind die vorstehend

beschriebenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f), die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten.

- 5 Die feste Verbindung (B) kann aus den vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukten (a) und den Ausgangsprodukten für die Grundstruktur sowie gegebenenfalls den Ausgangsprodukten (b), (c), (e) und/oder (f) in üblicher und bekannter Weise in Lösung hergestellt werden. Es ist indes ein weiterer besonderer Vorteil der besonders vorteilhaften festen Verbindungen (B), daß sie 10 in der Schmelze ohne Probleme hergestellt werden kann, so daß die Entsorgung organischer Lösemittel entfallen kann.

Die feste Verbindung (B) ist amorph, teilkristallin oder kristallin. Vorzugsweise ist sie teilkristallin oder kristallin, weil sie hierdurch schon bei niedrigen 15 Molekulargewichten, insbesondere im Oligomerbereich, speziell von 500 bis 5.000 Dalton, blockfest und gut mahlbar ist und eine niedrigviskose Schmelze ergibt. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn sie eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweist, weil dies gleichfalls die Blockfestigkeit und die Schmelzeviskosität positiv beeinflußt. Die Einstellung des 20 Kristallinitätsgrads und der Molekulargewichtsverteilung kann nach üblichen und bekannten Methoden erfolgen, so daß sie der Fachmann in einfacher Weise gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche vornehmen kann.

Vorzugsweise hat die feste Verbindung (B) ein Schmelzintervall oder einen 25 Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C. Bevorzugt liegt ihre Schmelzeviskosität bei 130°C bei 50 bis 20.000 mPas.

In dem erfindungsgemäßen Stoffgemisch ist die feste Verbindung (B) vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße 30 Stoffgemisch, 5,0 bis 95, bevorzugt 10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85,

ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 75 Gew.-% enthalten.

Das erfindungsgemäße Stoffgemisch kann als Klebstoff oder Dichtungsmasse 5 oder zur Herstellung von Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden.

Die betreffenden erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten dann mindestens ein Additiv in wirksamen Mengen, wie es auf dem Gebiet der Schmelzkleber und der Dichtungsmassen üblicherweise verwendet wird.

10 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Stoffgemisch als Beschichtungsstoff oder zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, vorzugsweise festen Beschichtungsstoffen und insbesondere Pulverlacken angewandt.

Demnach ist das erfindungsgemäße Stoffgemisch in dem erfindungsgemäßen 15 Pulverlack vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 100, bevorzugt 50 bis 98, besonders bevorzugt 55 bis 95, ganz besonders bevorzugt 55 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Pulverlack, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke auf der Basis mindestens eines 20 erfindungsgemäßen Stoffgemischs sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Bei der Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung spricht man auch von Dual Cure.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann außerordentlich 25 breit variiert werden, was ein ganz wesentlicher Vorteil ist. Hierbei richtet sich die Zusammensetzung zum einen nach der Härtungsmethode oder den Härtungsmethoden, die angewandt werden soll(en), und zum anderen nach dem Verwendungszweck der Pulverlacke (pigmentfreier Klarlack oder pigmenthaltiger farb- und/oder effektgebender Lack).

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken sind Oligomere und/oder Polymere, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind und eine Glasübergangstemperatur Tg von über 40°C aufweisen, wie thermisch härtbare und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymere, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare sonstige (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate, insbesondere aber Polyester.

15

Von Vorteil sind feste amorphe, teilkristalline und/oder kristalline Polyester, die terminale Gruppen enthalten, die vom Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 gebildet werden, und/oder kettenständige Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppen enthalten. Die Herstellung dieser Polyester ist üblich und bekannt und kann unter Verwendung der vorstehend bei der Herstellung der Polyester-Polyurethane beschriebenen Ausgangsprodukte durchgeführt werden.

Darüber hinaus können die erfundungsgemäßen Pulverlacke noch lackübliche Additive enthalten. Beispiele geeigneter lacküblicher Additive zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken sind

- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate wie

Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, oder (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;

- Vernetzungsmittel, die die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (b) und/oder (c) enthalten, wie Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;
- 15 - UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- 20 - Radikalfänger;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- 30 - Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;

- chemisch nicht gebundene Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- Slipadditive;
- 15 - Polymerisationsinhibitoren;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufsmittel;
- 20 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- 25 - Flammenschutzmittel;
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- 30 - elektrisch leitfähige Pigmente, wie Metallpigmente, Leitfähigkeitsruß, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut

geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen;

5

- Effektpigmente, wie Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen;
- 10 - anorganische farbgebende Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß oder organische farbgebende Pigmente wie Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen, oder
- 15 - organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 5 Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Pulverlacken in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßem Feststoff liegen können.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise vorzugsweise durch Vermischen der Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls mindestens eines der übrigen vorstehend beschriebenen Bestandteile in der Schmelze, durch Extrusion oder Kneten, Austragen der
- 15 Schmelze aus dem Mischaggregat, Verfestigen der resultierenden homogenisierten Masse, Zerkleinern der Masse, bis die gewünschte Korngröße resultiert, sowie gegebenenfalls Sichten des resultierenden erfindungsgemäßen Pulverlacks unter Bedingungen, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen
- 20 Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Pulverlacks, daß er in Wasser dispergiert werden kann, wodurch ein

25 erfindungsgemäßer Pulverslurry-Lack resultiert.

Auch die Applikation des erfindungsgemäßen Pulverlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen beispielsweise durch elektrostatisches

30 Versprühen, wobei auch hier Bedingungen angewandt werden, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung

und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack dagegen kann mit Hilfe von Verfahren 5 und Vorrichtungen appliziert werden, wie sie üblicherweise für die Applikation von Spritzlacken angewandt werden.

Der erfindungsgemäße Pulverlack und der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack kann in den unterschiedlichsten Schichtdicken appliziert werden, so daß 10 Beschichtungen der unterschiedlichsten Stärke, insbesondere von 10 bis 250µm, resultieren. Die Stärke der Beschichtungen richtet sich nach dem Verwendungszweck der Beschichtungen und kann daher vom Fachmann ohne weiteres eingestellt werden.

15 Auch die Härtung der applizierten Pulverlackschichten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt.

So kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit elektromagnetischer Strahlung 20 wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder mit Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Verfahren und Vorrichtungen für die Härtung mit aktinischer Strahlung sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, 25 Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

Die thermische Härtung weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil,

5 Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der erfindungsgemäße Pulverlack oder Pulverslurry-Lack, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobillackierung, der Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating,

10 Container Coating und die Beschichtung elektrischer Bauteile, in Mit hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen oder Wicklungen von elektrischen Motoren.

15 Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyester, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

20 Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch oder anodische abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung aufweisen. Gegebenenfalls kann die Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem

25 Füller beschichtet sein.

Mit dem erfindungsgemäßen Pulverlack und Pulverslurry-Lack können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE,

30 LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeich-

nungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum 5 Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer 10 Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die erfindungsgemäßen Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

15

Zu diesem Zweck wird

(1) mindestens ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

20

- (1.1) einer Schmelze,
- (1.2) eines Pulvers,
- (1.3) einer Pulverslurry oder
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem 25 organischen Lösemittel

auf das vorstehend beschriebene grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

30 (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) getrocknet oder die

resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren gelassen oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand gehalten,

(3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen 5 aufgeschmolzen und

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

10 (4.1) im geschmolzenen Zustand,
(4.2) beim Erstarren und/oder
(4.3) nach dem Erstarren

mit aktinischer Strahlung gehärtet.

15 Zusätzlich zur Härtung mit aktinischer Strahlung kann bei entsprechender Zusammensetzung der Beschichtungsstoffe, Dichtungsmassen und Klebstoffe noch die thermische Härtung vor, während oder nach dem Verfahrensschritt (4) durchgeführt werden.

20 Die aus dem erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit auch über lange Zeiträume hinweg.

25 Die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken und Pulverslurry-Lacken hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher für zahlreiche Anwendungszwecke im Innen- und Außenbereich verwendbar.

30 Daher weisen auch grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile,

inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchsduer auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

5

Beispiele

Herstellbeispiel 1

10 **Die Herstellung eines (Meth)Acrylatcopolymersats durch Hochtemperaturpolymerisation**

Nach dem in der europäischen Patentschrift EP-A-0 650 979 beschriebenen Verfahren wurde ein (Meth)Acrylatcopolymersat durch 15 Hochtemperaturpolymerisation hergestellt. Hierzu wurde in einem geeigneten Reaktor zu einer Vorlage aus 600 Gewichtsteilen Isopropanol bei 170°C während einer Stunde kontinuierlich eine Mischung aus 400 Gewichtsteilen Glycidymethacrylat, 1.100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 400 Gewichtsteilen Styrol, 100 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 60 Gewichtsteilen 20 Di-tert.-butylperoxid in 150 Gewichtsteilen Isopropanol zugesetzt. Es wurde noch weitere 15 Minuten polymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Die Polymerisatlösung wurde mit Xylol auf die anderthalbfache Menge verdünnt, filtriert und in einem Dünnschichtverdampfer bei 210°C und einem Druck von 1 mbar von flüchtigen 25 Bestandteilen befreit.

Herstellbeispiel 2

30 **Die Herstellung eines (Meth)Acrylatcopolymersats (A) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

In einem zweiwelligen Schneckenextruder (Typ ZSK der Firma Werner und Pfleiderer) mit gleichlaufenden Schneckenwellen eines Nenndurchmessers von 30 mm und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 33 : 1 wurden pro Stunde 2.000 eine Mischung, bestehend aus 96,8 Gew.-% des vorstehend beschriebenen, 5 gemahlenen Copolymerisats, 1,1 Gewichtsteile 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin und 2,1 Gewichtsteile Triphenylphosphin, mit 180 Gewichtsteile Acrylsäure, die mit 100 ppm Phenothiazin stabilisiert war, bei 130 °C und einer mittleren Verweilzeiten von 7 Minuten umgesetzt.

10 **Herstellbeispiel 3**

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken

15 In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler, Heizung und Inertgaszufuhr wurden

14,76 g Trimethylopropan,
236,36 g Hexandiol 1,6,
20 197,2 g Hydroxyethylacrylat und
0,56g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid

vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Zur Vorlage während einer Stunde 666 g Isophorondiisocyanat (IPDI) und 1,1g Dibutylzinndilaurat zudosiert. Durch die 25 exotherme Reaktion stieg die Temperatur langsam bis auf 100°C. Man ließ die resultierende Reaktionsmischung noch während 30 Minuten bei 100°C nachreagieren, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Die Schmelze wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und abkühlen gelassen. Es resultierte ein hartes, gut mahlbares Harz. Angaben über die 30 Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 4**Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

5

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

10 **Herstellbeispiel 5****Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

15 Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

Vorlage: 62 g Ethylen glykol (1 Mol),
20 45 g Butandiol 1,4 (0,5 Mol),
232 g Hydroxyethylacrylat (2 Mol) und
0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Zulauf: 420,5 g Hexamethylendiisocyanat (2,5 Mol) und
25 1 g Dibutylzinn-dilaurat.

Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 6

30

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der 5 dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

Vorlage: 66,2 g Ethylenglykol,

10 146,6 g Polycaprolakton (Capa® 200Der Firma Solvay Interrox),
154,66 g Hydroxyethylacrylat und
0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid,

Zulauf: 444 g Isophorondiisocyanat und

0,8 g Dibutylzinndilaurat.

15 Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 7

20 **Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

25 Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 6 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Die Schmelzeviskosität der festen Verbindungen (B)

Herstellbeispiel	3	4	5	6	7
5					
Schmelzeviskosität:					
[mPas / 120°C]					
	11200	12300	750	3210	3400
[mPas / 130°C]					
	7050	8200	410	3120	2200
10					

Die festen Verbindungen (B) wurden mit einem Physica Rheometer mit Platte/Platte-System charakterisiert.

15

Beispiele 1 bis 11**Die Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Pulverlackierungen**

20 Für die Beispiele 1 bis 3 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 3 verwendet.

Für das Beispiel 4 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 4 verwendet.

25

Für die Beispiele 6 bis 7 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 5 verwendet.

30

Für die Beispiele 8 bis 10 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 6 verwendet.

Für das Beispiel 11 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 7 verwendet.

5 Allen erfindungsgemäßen Pulverlacken wurden, bezogen auf den jeweiligen Pulverlack, 3 Gew.-% Darocure® 2959 (Photoinitiator), 0,5 Gew.-% Modaflow® (Verlaufshilfsmittel), 1 Gew.-% Benzoin (Entgasungshilfsmittel) zugesetzt. Des weiteren wurde in allen Pulverlacken das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) gemäß Herstellbeispiel 2 in den in der Tabelle 3 angegebenen Mengenverhältnissen
10 angewandt.

Die erfindungsgemäßen Pulverlackierungen wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

15 Die jeweilige Pulverlackzusammensetzung wurde im Ölbad bei 140°C geschmolzen, auf ein Aluminiumblech ausgegossen, nach dem Erstarren gemahlen und auf ein entfettetes Stahlblech aufgesiebt, so, daß eine ca. 70 µm dicke Lackschicht resultierte. Die aufgesiebte Pulverlackschicht wurde auf einer geregelten Heizplatte bei 140°C während 5 Minuten aufgeschmolzen. Über der
20 Heizplatte war in 30 cm Abstand eine Quecksilberdampflampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 360 nm (Hönle LTV 400) angebracht, die mit einer Schiebeblende verschlossen war. Nachdem die Pulverlackschicht geschmolzen war, wurde die Schiebeblende geöffnet und die Schmelze 30 Sekunden belichtet. Danach wurde die Blende wieder geschlossen, und das Blech wurde von der
25 Heizplatte genommen. Die Prüfung der Pulverlackierung erfolgte nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Mengenverhältnisse der Bestandteile (A) und (B), die durchgeführten Prüfungen und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pulverlackierungen

5	Beispiel/ Vergleichs- versuch	Verhältnis (A)/(B) (Gewichtsteile)	Verlauf visuell	Erichsen- Wert ^{b)} (Note ^{a)})	Gitter- schnitt (Note ^{c)})	Pendel- härte ^{d)} (Note ^{c)} (s)	Bleistift- härte	MEK ^{e)}
10								
1		80/20	1	2,1	GT4	192	5H	0
2		50/50	1	3,6	GT3	188	4H	0
3		30/70	1	4,2	GT1	184	4H	0
4		80/20	3	2,6	GT4	186	5H	0
15	5	80/20	1	1,2	GT4	189	5H	0
6		50/50	1	2,3	GT3	183	4H	0
7		30/70	1	3,8	GT1	179	4H	0
8		80/20	1	3,4	GT3	194	5H	0
9		50/50	1	4,9	GT1	189	4H	0
20	10	30/70	1	7,2	GT1	178	4H	0
11		80/20	2	3,6	GT3	196	5H	0
	<u>Mit</u>							

a) Benotung: 1 = sehr gut; 2 = gut; 3 = gerade noch brauchbar; 4 = für hohe Qualitätsansprüche nicht mehr ausreichend;

b) Erichsen-Tiefung gemäß DIN EN ISO 1520: 1995-04;

c) Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409:1994-10;

d) Pendeldämpfungsprüfung nach DIN 53157: 1987-01;

e) 60 Doppelhübe mit einem mit Methylethylketon getränkten Wattebausch;

Der Vergleich der Ergebnisse in der Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäßen
5 Pulverlackierungen einen hervorragenden Verlauf und eine hervorragende
Chemikalienbeständigkeit und Härte aufwiesen. Bemerkenswert ist, daß die
Härte, die Haftfestigkeit und die Verformbarkeit der erfindungsgemäßen
Lackierungen durch das Verhältnis (A)/(B) eingestellt werden konnte, was einen
weiteren Vorteil der erfindungsgemäßen Pulverlacke darstellt.

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung

Patentansprüche

5

1. Festes Stoffgemisch, enthaltend

10

(A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts Mw/Mn von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

15

und

(B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül.

20

2. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) durch

25

(1) radikalische Hochtemperaturpolymerisation von

(m1) mindestens einem Methacrylat und

(m2) mindestens einem hiermit copolymerisierbaren Monomeren, wobei

30

(m3) 5,0 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2) nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppen (b) tragende Monomeren sind; und

5 (2) polymeranaloge Umsetzung des resultierenden mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (b) tragenden (Meth)Acrylatcopolymers mit

10 (m4) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine zur Gruppe (b) komplementäre reaktive funktionelle Gruppe (c),

15 wodurch die Gruppe (a) resultiert;
herstellbar ist.

3. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen um Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, 20 Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, insbesondere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, handelt.

25 4. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) ausgewählt werden aus der Gruppe, enthaltend (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, 30 Isopropenyl-, Allyl- und Butenylethergruppen sowie Dicyclopentadienyl-

, Norbornenyl-, Isopropenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylestergruppen.

5. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, sind.
10. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5,0 bis 95 Gew.-% des (Meth)Acrylatcopolymers (A) und 95 bis 5,0 Gew.-% der Verbindung (B) enthält.
15. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (B) über Urethan-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
20. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (B) über Urethangruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
25. 9. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) amorph, teilkristallin oder kristallin ist.
10. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist.
30. 11. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.

12. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur der Verbindung (B) niedermolekular, oligomer und/oder polymer ist.
5
13. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomeren und/oder polymeren Grundstruktur der Verbindung (B) olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.
- 10 14. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomeren und/oder polymeren Grundstruktur sich von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten Polyadditionsharzen, Polykondensationsharzen und/oder 15 (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren ableitet.
15. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate Poly(meth)acrylate und/oder partiell verseifte Polyvinylester und die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, 20 Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.
25
16. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylatcopolymersat (A) und/oder die Verbindung (B) mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e) enthalten.

17. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundener Stabilisator (e) eine HALS-Verbindung verwendet wird.
- 5 18. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundene HALS-Verbindung (e) die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid-4-oxy-Gruppe verwendet wird.
- 10 19. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der chemisch gebundene Stabilisator (e) in der festen Verbindung (B) enthaltend ist.
- 15 20. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) reaktive funktionelle Gruppen (c) enthält, die mit Gruppen (c) der eigenen Art und/oder mit komplementären funktionellen Gruppen (b), die noch in dem Methacrylatcopolymerisat (A) und/oder in mindestens einem Vernetzungsmittel vorhanden sind, thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.
- 20 21. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylatcopolymerisats (A) und/oder die Verbindung (B) chemisch gebundene Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren enthält.
- 25 22. Verwendung des festen Stoffgemischs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.

23. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, enthaltend mindestens festes Stoffgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.
24. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiterer mit aktinischer Strahlung härtbarer Bestandteil enthalten ist.
25. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Bestandteil ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend sonstige (meth)acrylatfunktionelle (Meth)Acrylcopolymerisate, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.
26. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der ungesättigte Polyester ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend amorphe, teilkristalline und kristalline feste Polyester mit mindestens einer terminalen Gruppe, die sich von dem Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid in Molverhältnis 1 : 1 ableitet, und/oder mindestens einer Endomethylentetrahydronphthalsäuregruppe.
27. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiteres Additiv enthalten ist.
28. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver, Pulverslurries oder in organischen Lösemitteln gelöst oder dispergiert vorliegen.

29. Verwendung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate.

5

30. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man

10 (1) mindestens einen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine Dichtungsmasse gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 in der Form

15 (1.1) einer Schmelze,
(1.2) eines Pulvers,
(1.3) einer Pulverslurry oder
(1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

20 auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

25 (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren lässt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

30 (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- (4.3) nach dem Erstarren

5 mit aktinischer Strahlung härtet.

31. Das Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß vor man während oder nach dem Verfahrensschritt (4) die Schicht durch Erhitzen thermisch härtet.

10 32. Das Verfahren nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß man mit nahem Infrarotlicht (NIR) erhitzt.

15 33. Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, herstellbar aus Beschichtungsstoffen, Klebstoffen oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 und/oder herstellbar mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 30 bis 32.

20 34. Grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, enthaltend mindestens eine Beschichtung, mindestens eine Klebschicht und/oder mindestens eine Dichtung gemäß Anspruch 33.

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
IM GEBIET DES PATENTVERENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050763 BASF/NAE	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09626	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C09D133/00 C09D175/04 B05D3/06 C08F2/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08F B05D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 596 043 A (HARRIS PAUL J ET AL) 21. Januar 1997 (1997-01-21) Anspruch 3; Beispiele ---	1-34
X	US 4 557 813 A (HEIL GUENTER ET AL) 10. Dezember 1985 (1985-12-10) Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 16 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 57 Spalte 5, Zeile 20 Spalte 10, Zeile 61 - Zeile 63; Ansprüche ---	1-34
X, P	DE 199 08 018 A (BASF AG ;BASF COATINGS AG (DE)) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche ---	1-34
X, P	DE 198 55 146 A (BASF COATINGS AG) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Ansprüche ---	1-34
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Februar 2001

21/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANSEHENDE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A ✓	GB 1 346 682 A (ETHYLENE PLASTIQUE COPOLYMERS) 13. Februar 1974 (1974-02-13) das ganze Dokument ----	1-34
A ✓	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) das ganze Dokument ----	1-34
A ✓	WO 97 00281 A (DU PONT ;BARSOTTI ROBERT JOHN (US)) 3. Januar 1997 (1997-01-03) das ganze Dokument -----	1-34

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5596043	A	21-01-1997	NONE		
US 4557813	A	10-12-1985	DE	3332564 A	28-03-1985
			DE	3472321 D	28-07-1988
			EP	0141147 A	15-05-1985
			JP	60087428 A	17-05-1985
DE 19908018	A	31-08-2000	AU	2668900 A	14-09-2000
			WO	0050519 A	31-08-2000
DE 19855146	A	31-05-2000	WO	0032666 A	08-06-2000
GB 1346682	A	13-02-1974	JP	48020606 B	22-06-1973
			CA	953244 A	20-08-1974
			DE	2124396 A	09-12-1971
			FR	2091656 A	14-01-1972
EP 0872502	A	21-10-1998	DE	19715382 C	19-11-1998
			ES	2121724 T	16-12-1998
			GR	98300078 T	30-11-1998
WO 9700281	A	03-01-1997	AU	6279596 A	15-01-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
EP 00/09626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09D133/00 C09D175/04 B05D3/06 C08F2/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09D C08F B05D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 596 043 A (HARRIS PAUL J ET AL) 21 January 1997 (1997-01-21) claim 3; examples ----	1-34
X	US 4 557 813 A (HEIL GUENTER ET AL) 10 December 1985 (1985-12-10) column 2, line 6 - line 16 column 4, line 8 - line 57 column 5, line 20 column 10, line 61 - line 63; claims ----	1-34
X, P	DE 199 08 018 A (BASF AG ;BASF COATINGS AG (DE)) 31 August 2000 (2000-08-31) claims ----	1-34
X, P	DE 198 55 146 A (BASF COATINGS AG) 31 May 2000 (2000-05-31) claims ----	1-34
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 February 2001

21/02/2001

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

-al Application No
/EP 00/09626

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 346 682 A (ETHYLENE PLASTIQUE COPOLYMERS) 13 February 1974 (1974-02-13) the whole document ----	1-34
A	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21 October 1998 (1998-10-21) the whole document ----	1-34
A	WO 97 00281 A (DU PONT ;BARSOTTI ROBERT JOHN (US)) 3 January 1997 (1997-01-03) the whole document -----	1-34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

EP 00/09626

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5596043	A	21-01-1997	NONE		
US 4557813	A	10-12-1985	DE 3332564 A		28-03-1985
			DE 3472321 D		28-07-1988
			EP 0141147 A		15-05-1985
			JP 60087428 A		17-05-1985
DE 19908018	A	31-08-2000	AU 2668900 A		14-09-2000
			WO 0050519 A		31-08-2000
DE 19855146	A	31-05-2000	WO 0032666 A		08-06-2000
GB 1346682	A	13-02-1974	JP 48020606 B		22-06-1973
			CA 953244 A		20-08-1974
			DE 2124396 A		09-12-1971
			FR 2091656 A		14-01-1972
EP 0872502	A	21-10-1998	DE 19715382 C		19-11-1998
			ES 2121724 T		16-12-1998
			GR 98300078 T		30-11-1998
WO 9700281	A	03-01-1997	AU 6279596 A		15-01-1997



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
EP 00/09626

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D133/00 C09D175/04 B05D3/06 C08F2/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08F B05D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 596 043 A (HARRIS PAUL J ET AL) 21. Januar 1997 (1997-01-21) Anspruch 3; Beispiele ----	1-34
X	US 4 557 813 A (HEIL GUENTER ET AL) 10. Dezember 1985 (1985-12-10) Spalte 2, Zeile 6 - Zeile 16 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 57 Spalte 5, Zeile 20 Spalte 10, Zeile 61 - Zeile 63; Ansprüche ----	1-34
X, P	DE 199 08 018 A (BASF AG ;BASF COATINGS AG (DE)) 31. August 2000 (2000-08-31) Ansprüche ----	1-34
X, P	DE 198 55 146 A (BASF COATINGS AG) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Ansprüche ----	1-34
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- ^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- ^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- ^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- ^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- ^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- ^{"&"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. sales Aktenzeichen
/EP 00/09626

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 346 682 A (ETHYLENE PLASTIQUE COPOLYMERS) 13. Februar 1974 (1974-02-13) das ganze Dokument ----	1-34
A	EP 0 872 502 A (SYNTHOPOL CHEMIE DR KOCH) 21. Oktober 1998 (1998-10-21) das ganze Dokument ----	1-34
A	WO 97 00281 A (DU PONT ; BARSOTTI ROBERT JOHN (US)) 3. Januar 1997 (1997-01-03) das ganze Dokument -----	1-34

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/09626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 5596043	A	21-01-1997	KEINE			
US 4557813	A	10-12-1985	DE	3332564	A	28-03-1985
			DE	3472321	D	28-07-1988
			EP	0141147	A	15-05-1985
			JP	60087428	A	17-05-1985
DE 19908018	A	31-08-2000	AU	2668900	A	14-09-2000
			WO	0050519	A	31-08-2000
DE 19855146	A	31-05-2000	WO	0032666	A	08-06-2000
GB 1346682	A	13-02-1974	JP	48020606	B	22-06-1973
			CA	953244	A	20-08-1974
			DE	2124396	A	09-12-1971
			FR	2091656	A	14-01-1972
EP 0872502	A	21-10-1998	DE	19715382	C	19-11-1998
			ES	2121724	T	16-12-1998
			GR	98300078	T	30-11-1998
WO 9700281	A	03-01-1997	AU	6279596	A	15-01-1997

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BASF/NAE 1032/99 PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09626	Internationales Anmeldedatum (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 02/10/2000	Prioritätsdatum (<i>Tag/Monat/Tag</i>) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D133/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts. <input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des BerichtsII <input type="checkbox"/> PrioritätIII <input checked="" type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche AnwendbarkeitIV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der ErfindungV <input type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser FeststellungVI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte UnterlagenVII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen AnmeldungVIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 26/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E Tel. Nr. +49 89 2399 8490



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09626

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17): Beschreibung, Seiten:*

1-58 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-34 ursprüngliche Fassung

2. **Hinsichtlich der Sprache:** Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
- Ansprüche, Nr.:
- Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09626

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

die gesamte internationale Anmeldung.
 Ansprüche Nr. .

Begründung:

Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):

Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
siehe Beiblatt

Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.

Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.

2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:

Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
 Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

Zu Punkt III

**Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische
Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit**

Die in den Ansprüchen benutzten Ausdrücke sind vage und unklar und lassen den Leser über die Bedeutung der betreffenden technischen Merkmale im Ungewissen. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feste Stoffgemische, die mit aktinischer

- 5 Strahlung aktivierbare Bindungen und mindestens zwei stofflich unterschiedliche Verbindungen enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffgemische. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, die unter Verwendung der neuen Stoffgemische herstellbar
- 10 sind. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, bei dem die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen angewandt werden. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung neue grundierte oder ungrundierte
- 15 Substrate, die neue Beschichtungen, Klebstoffe und/oder Dichtungen enthalten.

Die Beschichtung oder die Lackierung von grundierten oder ungrundierten Substraten mit festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, die mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können, gewinnt

- 20 zunehmend an Interesse. Grund hierfür sind zu erwartende Vorteile bei der Oberflächenglättung und der geringeren thermischen Belastung der Substrate, die sich gegenüber rein thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen aus der Trennung von Aufschmelzprozess und Härtungsreaktion ergeben.

25

Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen zu verstehen.

Bei der praktischen Entwicklung von mit aktinischer Strahlung härtbaren festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, insbesondere von Pulverlacken, treten indes eine Reihe von Problemen zutage.

- 5 Hauptproblem, insbesondere bei radikalisch härtbaren Systemen auf der Basis der anwendungstechnisch besonders attraktiven (meth)acrylatfunktionalisierter Polyurethane, ist die vorzeitige thermisch initiierte Polymerisation. Diese thermische Polymerisation führt zu Problemen bei der Aufarbeitung der Feststoffe zu Pulverlacken, zu der meist mehrfache Aufschmelzprozesse notwendig sind.
- 10 Noch unangenehmer ist die vorzeitige thermische Polymerisation beim Aufschmelzen der Pulverlacke auf den Substraten vor der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Der prinzipielle Vorteil von strahlenhärtbaren Pulverlacken gegenüber thermisch härtbaren Pulverlacken, insbesondere bezüglich der Oberflächenglättung, der wegen der Trennung von Aufschmelzprozess
- 15 und Härtungsreaktion resultiert, kann dann nicht realisiert werden.

Durch die Zugabe ausreichender Mengen an Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin oder Hydrochinon kann die unerwünschte vorzeitige thermische Polymerisation verhindert werden, gleichzeitig wird aber auch die Reaktivität bei

- 20 der Belichtung mit aktinischer Strahlung soweit vermindert, daß technisch uninteressante lange Belichtungszeiten resultierten.

Weitere Probleme ergeben sich aus der Forderung nach Blockfestigkeit und niedriger Schmelztemperatur der festen strahlenhärtbaren Pulverlacke, niedriger

- 25 Viskosität der Schmelzen und guter Elastizität der Beschichtungen. Bei diesen Problemen bestehen mehrfache Scherenfunktionen: (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane mit niedriger Schmelztemperatur und niedrige Schmelzeviskosität sind meist kristalline monomere Verbindungen oder sehr niedermolekulare oligomere Feststoffe, die nach der Vernetzung spröde Filme bzw.
- 30 Beschichtungen ergeben. Höhermolekulare (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane ergeben meist elastischere Filme, haben aber hohe

Aufschmelztemperaturen und bilden hochviskose Schmelzen, was die Oberflächenglätte vermindert.

Des weiteren ist die Herstellung der (meth)acrylatfunktionalisierten Polyurethane vergleichsweise aufwendig und daher teuer. Außerdem lassen die bisher bekannten strahlenhärtbaren Pulverlacke hinsichtlich der Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Witterungsbeständigkeit der hieraus hergestellten Beschichtungen zu wünschen übrig.

10 Dies gilt mutatis mutandis auch für die Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Wegen ihrer wirtschaftlichen und technologischen Attraktivität hat es nicht an Versuchen gefehlt, die strahlenhärtbaren Pulverlacke weiterzuentwickeln.

15 So beschreiben die deutsche Patentanmeldung DE-A-24 36 186 oder das US-Patent 3,974,303 pulvelförmige und thermoplastische Polymere, die 0,5 bis 3,5 polymerisierbare ungesättigte Doppelbindungen pro 1000 Molgewicht aufweisen, und ihre Verwendung als strahlenhärtbare Bindemittel. Speziell wird ein (meth)acrylatfunktionalisiertes Polyurethan beschrieben, das aus
20 Toluylendiisocyanat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylopropan im molaren Verhältnis von 3 : 3 : 1 in der Schmelze hergestellt wird. Das (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethan weist einen Schmelzpunkt von etwa 65°C und einen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen von 2,9 Doppelbindungen pro 1.000 Molekulargewicht auf. Es werden indes keine
25 Angaben zur Stabilität der Schmelze gemacht. Es kann als solches als ein mit aktinischer Strahlung härtbarer Pulverlack verwendet werden. Angaben zur Stabilität und zur mechanischen Qualität der hiermit hergestellten Beschichtungen werden nicht gemacht. Wegen ihres hohen Gehalts an aromatischen Strukturen steht indes zu erwarten, daß die hieraus hergestellten
30 Beschichtungen nicht witterungsstabil sind, sondern unter dem Einfluß von Sonnenlicht zur Vergilbung neigen.

Das US-Patent 4,208,313 beschreibt ungesättigte Polymethacrylate mit niedrigem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung, wobei unter anderem auch mit UV-Strahlung härtbare Pulverlacke erwähnt werden. Die beschriebenen 5 Stoffe sind aber Lösungen und/oder ölige Flüssigkeiten. Hinweise auf eine Lösung der oben beschriebenen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer mit aktinischer Strahlung härtbarer Beschichtungsstoffe, insbesondere Pulverlacke ergeben sich hieraus nicht.

10 Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 636 669 beschreibt Mischungen aus ungesättigten Polyestern oder (meth)acrylatfunktionalisierten Polyacrylaten, wobei die Polyacrylate in einer konventionellen Polymerisation erhalten werden, und mit Vinyltherern oder (Meth)Acrylethern funktionalisierten Polyurethanen als Vernetzungsmitteln. Aus den Beispielen gehen nur Mischungen aus Polyestern 15 und Vinyletherurethanen hervor. Die Vinyletherurethane werden in Chloroform als Lösemittel hergestellt. Lehren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Polyurethanen unter Überwindung der oben angegebenen komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke werden nicht gegeben.

20 Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 410 242 sind Polyurethane bekannt, die (Meth)acryloylgruppen in einer Menge, entsprechend 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, an $=C=C=$ (Molekulargewicht 24), enthalten. Diese bekannten Polyurethane weisen nicht näher spezifizierte Schmelzpunkte 25 oder Schmelzintervalle im Temperaturbereich von 50 bis 180°C auf. Für ihre Herstellung werden Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls den höheren Homologen dieser Diisocyanate, 2,4-Diisocyanatotoluol und dessen technische Gemische mit 2,6-30 Diisocyanatotoluol (Toluylendiisocyanat) sowie Biuret-, Isocyanurat- oder Urethan-modifizierte Polyisocyanate auf Basis dieser einfachen Polyisocyanate

verwendet. Hinsichtlich der Polyurethane auf der Basis aromatischer Polyisocyanate gilt das vorstehend Gesagte. Ansonsten ist es schwierig, auf der Basis dieser Polyisocyanate Polyurethane herzustellen, die ein besonders enges Schmelzintervall oder gar einen definierten Schmelzpunkt aufweisen.

5 Insbesondere führt die Verwendung von Polyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität >2 zu Polyurethanen einer unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilung, so daß sie in strahlenhärtbaren Pulverlacken nur bedingt verwendbar sind. Einige der in den Beispielen genannten Polyurethane weisen zwar einen Beginn der Erweichung bei praktikablen Temperaturen von 85-

10 95°C auf, durch ihre hohe Verzweigung ist aber bei diesen Temperaturen die Schmelzviskosität für ihre Verwendung in strahlenhärtbaren Pulverlacken zu hoch. Des Weiteren werden die Polyurethane in Ethylacetat als Lösemittel hergestellt, wonach das Lösemittel bei niedrigen Temperaturen im Vakuum verdampft werden muß. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische

15 Vernetzung der Schmelzen ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke wird nicht gegeben.

20 Aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 783 534 gehen (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane hervor, die unter Mitverwendung von monofunktionellen Hydroxyverbindungen ohne ungesättigte Gruppen erhalten werden. Dadurch wird zwar die Viskosität gesenkt, aber durch diese nichtreaktiven terminalen Gruppen die Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer

25 Strahlung abgesenkt. Gewünscht sind indes mit Peroxiden thermisch vernetzte Lackierungen. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische Vernetzung ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer UV-Pulverlack-

30 Systeme wird nicht gegeben.

Die geschilderten Probleme können mit Hilfe von (meth)acrylatfunktionalisierten (Meth)Acrylatcopolymerisaten mit vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht und vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, wie sie durch die Technik der Hochtemperaturpolymerisation zugänglich sind, zwar verringert, 5 indes nicht befriedigend gelöst werden. (Meth)acrylatfunktionalisierte Methacrylatcopolymerisate dieser Art werden in den Europäischen Patentschriften EP-A-0 650 978, 0 650 979 oder 0 650 985 oder der internationalen Patentanmeldung WO 97/46549 beschrieben.

10 Die internationale Patentanmeldung WO 99/14254 beschreibt Mischungen aus olefinisch ungesättigten Harzen und Vernetzern, wobei die Vernetzer Vinylether-, 1-Propenylether- oder 1-Butenylethergruppe enthalten. Gegebenenfalls kann noch ein weiterer Vernetzer mit verwendet werden, der (meth)acrylatfunktionalisiert ist. Angaben zur Stabilisierung der Systeme werden nicht gemacht.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue feste Stoffgemische bereitzustellen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen und mindestens zwei stofflich voneinander verschiedene Verbindungen enthalten und die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern 20 die sich in einfacher Weise herstellen lassen, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmelzen, in der Schmelze stabil sind und dabei eine niedrige Schmelzeviskosität haben, nicht zu einer vorzeitigen thermischen Vernetzung neigen, eine hohe Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer Strahlung zeigen, in Pulverform nicht blocken, sondern frei fließen, und für die Herstellung neuer, 25 insbesondere pulverförmiger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sehr gut geeignet sind, wobei die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen liefern sollen, die eine hohe Härte, Elastizität, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Witterungsstabilität und insbesondere die 30 Beschichtungen, speziell die Lackierungen, eine sehr glatte Oberfläche und einen sehr guten optischen Gesamteindruck aufweisen sollen.

Demgemäß wurde das neue feste Stoffgemisch, enthaltend

(A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts Mw/Mn von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer durch aktinische Strahlung aktivierbaren Bindung; und

(B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül;

gefunden, das im folgenden als „erfindungsgemäßes Stoffgemisch“ bezeichnet wird.

Außerdem wurden die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Stoffgemische hergestellt werden und im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

Des Weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, bei dem man

(1) mindestens einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

(1.1) einer Schmelze,

(1.2) eines Pulvers,

- (1.3) einer Pulverslurry oder
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

5 auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren lässt oder durch Erhitzen 10 weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,
- (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

15 (4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- (4.3) nach dem Erstarren

20 mit aktinischer Strahlung härtet.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate aus den 25 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Darüberhinaus wurden die neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen 30 Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen und/oder nach dem erfindungsgemäßigen Verfahren hergestellt und im folgenden als

„erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden die neuen grundierten oder ungrundierten Substrate 5 gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung, Klebschicht und/oder Dichtung aufweisen und im folgenden zusammenfassend als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der nachfolgenden 10 Beschreibung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer 15 Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder Doppelbindungen. 20 Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

25 Der erste wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Stoffgemisches ist mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), insbesondere ein Methacrylatcopolymerisat (A).

Es weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 850 bis 10.000, 30 vorzugsweise 900 bis 9.500, bevorzugt 950 bis 9.000, besonders bevorzugt 950 bis 8.500, ganz besonders bevorzugt 1.000 bis 8.000 und insbesondere 1.000 bis

7.500 auf. Seine Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts Mw/Mn liegt bei 1,0 bis 5,0, vorzugsweise 1,0 bis 4,5, insbesondere 1,0 bis 4,0.

Im statistischen Mittel enthält das erfindungsgemäß zu verwendende
5 (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer Doppelbindung.

Demnach enthält die Gruppe (a) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die
10 Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der Gruppe (a) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

15 Desweiteren enthält das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich eins, zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 1,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich
20 einerseits nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangsprodukte des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A), die sich andererseits wieder nach dessen Anwendungszwecken richten.

25 Werden im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) pro Molekül angewandt, sind die mindestens zwei Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei,
30 Gruppen (a) verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, 5 Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen.

Demnach kann der erfindungsgemäße Feststoff eine Kombination von zwei, drei, 10 vier oder mehr, insbesondere aber von zwei, der vorstehend genannten Gruppen (a), beispielsweise

- (Meth)acrylatgruppen und
Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-,
15 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- 20 - Cinnamatgruppen und
(Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- 25 - Vinylethergruppen und
Cinnamat-, (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl-
- 30 -

und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen; oder

5

- Allylgruppen und
(Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Isoprenyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isopropenyl-, und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen.

10
15
Erfindungsgemäß sind die Kombinationen der (Meth)Acrylatgruppe, insbesondere der Acrylatgruppe, mit mindestens einer, insbesondere einer, weiteren Art von Gruppen (a) von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

20
Wird nur eine Art von Gruppen (a) verwendet, werden vorzugsweise (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, verwendet.

Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) können nach beliebigen Copolymerisationsmethoden hergestellt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, sie durch

25 (1) radikalische Hochtemperaturpolymerisation von

(m1) mindestens einem Methacrylat und

(m2) mindestens einem hiermit copolymerisierbaren Monomeren, wobei

30

(m3) 5,0 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (m1) und
(m2) nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppen (b)
tragende Monomeren sind; und

5 (2) polymeranaloge Umsetzung des resultierenden mindestens eine reaktive
funktionelle Gruppe (b) tragenden Methacrylatcopolymers mit

(m4) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine mit
aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine
10 zur Gruppe (b) komplementäre reaktive funktionelle Gruppe (c),
wodurch die Gruppe (a) resultiert;

15 herzustellen.

Die radikalische Hochtemperaturpolymerisation wird vorzugsweise bei Temperaturen von 140 bis 220, bevorzugt 145 bis 210 und insbesondere 150 bis 200°C in konzentrierter Lösung oder in Substanz in der Schmelze durchgeführt. Hierbei werden vorzugsweise radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, 20 organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether verwendet, die bei Temperaturen von 140 bis 200 °C Radikale liefern.

25 Beispiele geeigneter Methacrylate (m1), die keine reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, sind Methacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische Methacrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, 30 Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexylmethacrylat; Methacrylsäureoxaalkylester oder -

oxacycloalkylester wie Ethyltriglykolmethacrylat und Methoxyoligoglykolmethacrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie Methacrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten

5 Mengen höherfunktionelle Methacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-dimethacrylat; Trimethylolpropantrimethacrylat; oder Pentaerythritetramethacrylat; enthalten.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (m1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Beispiele geeigneter Monomere (m2), die keine reaktiven funktionellen Gruppen

15 (b) tragen, sind Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -acrylat; cycloaliphatische Acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-

20 Butylcyclohexylacrylat; Methacrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykolacrylat und Methoxyoligoglykolacrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie Acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle Acrylsäurealkyl- oder -

25 cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-dicrylat; Trimethylolpropantriacrylat; oder Pentaerythritetraacrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter

30 untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (m2) solche Mengen

zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Weitere Beispiele geeigneter Monomere (m2), die keine reaktiven funktionellen
5 Gruppen (b) tragen, sind

- Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimmer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.
- 25 - Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Alkylstyrole, insbesondere Vinyltoluol;

- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- 15 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxsilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.
- 20 - Vorteilhafterweise werden, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2), 50 bis 85 Mol-% der Monomeren (m1) und 15 bis 50

Mol-% der Monomeren (m2) für die Herstellung der (Meth)Acrylatcopolymersate (A) angewandt.

Wesentlich ist, daß 5,0 bis 50 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der 5 Monomeren (m1) und (m2), Monomere (m3) sind, die mindestens eine, insbesondere eine, nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppe (b) tragen. Die reaktive funktionelle Gruppe (b) ist in der Lage, mit komplementären funktionellen Gruppen (c) Reaktionen, insbesondere Additions- oder Kondensationsreaktionen, einzugehen.

10 Diese komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c) sind in den
11 Verbindungen (m4) enthalten, mit denen das durch
12 Hochtemperaturpolymerisation gebildete (Meth)acrylatcopolymersat in
13 polymeranaloger Reaktion zu dem erfindungsgemäß zu verwendenden
14 (Meth)Acrylatcopolymersat (A) umgesetzt wird. Die polymeranaloge Reaktion
15 erfolgt vorzugsweise in einem Reaktionsextruder bei Temperaturen von 90 bis
16 140°C, Verweilzeiten von 3 bis 20 Minuten und Umsätzen von 50 bis 100%.

Beispiele geeigneter komplementärer Gruppen (b) und (c) gehen aus der folgenden Übersicht hervor.

Übersicht: Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c)

(b)	und	(c)
25	oder	
(c)	und	(b)
-SH		-C(O)-OH
30	-NH ₂	-C(O)-O-C(O)-

-OH	-NCO
-O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂	-NH-C(O)-OR
5 -O-(CO)-NH ₂	-CH ₂ -OH
	-CH ₂ -O-CH ₃
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂
10	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)
	-NH-C(O)-NR ¹ R ²
15	>Si(OR) ₂
	O
	-CH-CH ₂
20	-----
	-C(O)-OH
	O
	-CH-CH ₂
25	-----
	-O-C(O)-CR=CH ₂
	-OH
	-O-CR=CH ₂
	-NH ₂
30	-----
	-C(O)-CH ₂ -C(O)-R

In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R¹ und R² stehen für gleiche oder 5 verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Beispiele geeigneter Monomere (m3) und Verbindungen (m4) sind

- 10 - 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Neopentylglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Dibutylenglykol-, Triethylenglykolacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -vinylether, -allylether, -dicyclopentadienylether, -norbornenylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether;
- 15 - Trimethylolpropandi-, Glycerindi-, Trimethylolethandi-, Pentaerythrittri- oder Homopentaerythritriacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -vinylether, -allylether, -dicyclopentadienylether, -norbornenylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether; oder
- 20 - Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltige Monomeren;
- 25 - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Bevorzugt wird das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf

Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;

5 - olefinisch ungesättigte Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure, Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester;

10 - (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl-, N-Hydroxymethyl-, N-Butoxymethyl- und/oder N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid;

15 - 2-Aminoethyl(meth)acrylat und/oder 3-Aminopropyl(meth)acrylat;

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure,;

20 - Acrolein, Methacrolein, Vinylmethylketon, 1-[Meth)acryloyloxy]acetylaceton und/oder 2-Carbamoyloxyethyl(meth)acrylat; und/oder

25 - Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC).

Weitere Einzelheiten der Herstellung und der Eigenschaften der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) gehen aus den europäischen Patentschriften EP-30 A-0 650 985, 0 650 978 und 0 650 979 hervor.

Die (Meth)Acrylatcopolymere (A) sind in den erfindungsgemäßen Stoffgemischen vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße Stoffgemisch, 5,0 bis 95, bevorzugt 10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85, ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 5 75 Gew.-% enthalten.

Der weitere erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Stoffgemischs ist mindestens eine feste Verbindung (B). Sie enthält eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine, 10 vorzugsweise mehr als 1,3, bevorzugt mehr als 1,5, besonders bevorzugt mehr als 1,6, ganz besonders bevorzugt mehr als 1,8 und insbesondere mehr als 2 Gruppe(n) (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung, insbesondere einer Doppelbindung, pro Molekül.

15 Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind die vorstehend beschriebenen; das dort Gesagte gilt hier sinngemäß.

Die Gruppen (a) der festen Verbindungen (B) sind über Urethan-, Ester -, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Urethangruppen, an die 20 Grundstruktur des erfindungsgemäßen Feststoffs gebunden. Hierfür kommen die folgenden beiden verküpfenden Strukturen I und II in Betracht:

Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und

25 **Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).**

In der festen Verbindung (B) können beide verküpfenden Strukturen I und II oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren 30 vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

Die Gruppen (a) sind an die Grundstruktur endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen Gruppen in der Grundstruktur, mit denen die Ausgangsprodukte der 5 Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen (a) gezielt 10 gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Feststoffs ist.

Die Grundstruktur der festen Verbindung (B) ist niedermolekular, oligomer und/oder polymer. D.h., die feste Verbindung (B) ist eine niedermolekulare 15 Verbindung, ein Oligomer oder ein Polymer. Oder aber die feste Verbindung (B) weist niedermolekulare und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf, d.h., er ist ein Gemisch von niedermolekularen Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, 20 Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem 25 Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstruktur enthält aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen bzw. Bausteine oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält sie cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische 5 Strukturen, oder besteht aus diesen.

Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

10 Beispiele cycloaliphatischer Strukturen sind Cyclobutan-, Cyclopantan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbonan-, Camphan-, Cyclooctan- oder Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

15 Beispiele aliphatischer Strukturen sind lineare oder verzweigte Alkylketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie aus der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, kann außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

20 Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, ist von linearer, verzweigter, hyperverzweigter oder dendrimerer Struktur.

25 Sie kann mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (d) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine miteinander zu der Grundstruktur verknüpft werden. Diese werden im allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch aktinische Strahlung und/oder thermisch initiierte Polymerisation und/oder Vernetzung nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, 30 Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-,

Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, 5 Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von diesen Gruppen sind die Ether-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Carbonsäureamid-, Harnstoff-, Urethan-, Imid- und Carbonatgruppen, insbesondere die Carbonsäureester- und die Urethangruppen, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

10 Vorteilhafte oligomere und polymere Grundstrukturen leiten sich somit ab von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen. Zu diesen Begriffen wird 15 ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

20 Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polylactone, 25 Polycarbonate, Polyether, Polyester-Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide. Von diesen sind die Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Ganz besondere Vorteile resultieren aus der Verwendung von 30 Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, weswegen Grundstrukturen auf dieser Basis ganz besonders bevorzugt

Die Grundstruktur kann ferner die vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (b) tragen, die mit reaktiven funktionellen Gruppen (b) der eigenen Art oder mit anderen, komplementären, funktionellen Gruppen (c)

5 radikalisch, ionisch und/oder thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Hierbei können die komplementären funktionellen Gruppen (b) und (c) in ein und derselben Grundstruktur vorliegen, was bei sogenannten selbstvernetzenden Systemen der Fall ist. Die funktionellen Gruppen (c) können indes auch in einem weiteren, stofflich von dem erfindungsgemäßen Feststoff

10 verschiedenen Bestandteil, beispielsweise einem Vernetzungsmittel, vorliegen, was bei sogenannten fremdvernetzenden Systemen der Fall ist. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, verwiesen. Reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c) werden insbesondere dann verwendet, wenn der

15 erfindungsgemäße Feststoff mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbar sein soll (Dual Cure). Sie werden so ausgewählt, daß sie die mit aktinischer Strahlung initiierte Polymerisation der olefinischen Doppelbindungen der Gruppen (a) nicht stören oder gar völlig verhindern. Indes können reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c), die an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen addieren, in

20 untergeordneten, d. h. in nicht störenden, Mengen mit verwendet werden.

Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (b) und (c) gehen aus der vorstehenden Übersicht hervor.

25 Sofern die reaktiven komplementären Gruppen (b) und/oder (c) mit verwendet werden, sind sie dem erfindungsgemäßen Feststoff vorzugsweise in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 0,1 bis 4 Gruppen pro Molekül, enthalten.

30 Eine besonders vorteilhafte feste Verbindung (B) enthält neben den vorstehend beschriebenen Gruppen (a) sowie gegebenenfalls (b), (c), (d), und/oder (f) noch mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e). Vorzugsweise enthält die

besonders vorteilhafte feste Verbindung (B) 0,01 bis 1,0 Mol-%, bevorzugt 0,02 bis 0,9 Mol-%, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,85 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,04 bis 0,8 Mol-%, und insbesondere 0,05 bis 0,75 Mol-%, speziell 0,06 bis 0,7 Mol-%, jeweils bezogen auf die in der festen Verbindung (B) 5 vorhandenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen, insbesondere Doppelbindungen, des chemischen gebundenen Stabilisators (e).

Bei dem chemisch gebundenen Stabilisator (e) handelt es sich um Verbindungen, die sterische gehinderte Nitroxylradikale ($>\text{N-O}\bullet$) sind oder liefern, die im 10 modifizierten Denisov-Zyklus freie Radikale abfangen.

Beispiele geeigneter chemisch gebundener Stabilisatoren (e) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem 15 Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist. Ergänzend wird auf das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 293 bis 295, verwiesen.

20 Der chemisch gebundene Stabilisator (e) kann auch in dem festen (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthalten sein. Hierbei gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

25 Die Grundstruktur kann des weiteren chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) enthalten. Beispiele geeigneter chemisch gebundener Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. 30 erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Band 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf

Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Ein Beispiel für einen geeigneten Photocoinitiator ist Anthracen. Wenn die chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) mit verwendet werden, sind sie in der festen Verbindung (B) in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 0,01 bis 2,0 Gruppen (f) pro Molekül, enthalten.

Die chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) können auch in dem festen (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) enthalten sein. Hierbei gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß.

Die Herstellung der Grundstrukturen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Synthesemethoden der niedermolekularen organischen Chemie und/oder der Polymerchemie. Was die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen betrifft, die sich von Polyestern, Polyester-Polyethern, Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, insbesondere aber den Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, ableiten, werden die üblichen und bekannten Methoden der Polyaddition und/oder Polykondensation angewandt.

Bekanntermaßen werden die ganz besonders bevorzugten Polyurethane und Polyester-Polyurethane aus Polyolen und Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Polyaminen und Aminoalkoholen hergestellt. Hierbei werden die Polyole und Diisocyanate sowie gegebenenfalls die Polyamine und Aminoalkohole in Molverhältnissen angewandt, daß hydroxylgruppenterminierte oder isocyanatgruppenterminierte Polyurethane oder Polyester-Polyurethane resultieren.

30 Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen

Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethane und Polyester-Polyurethane bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung 5 geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, 20 abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 30 93 785 beschrieben wird; Tolylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate. Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von 5 Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- Carbodiimid und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils 10 der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat.

15 Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole oder höherfunktionelle Polyole zur Einführung von Verzweigungen.

20 Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigen und/oder ungesättigten 25 Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

30 hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

5

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb 10 bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder 15 Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte 20 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclo[4.2.0]oct-7-ene-2,6-dicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure, 25 Endomethylentetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

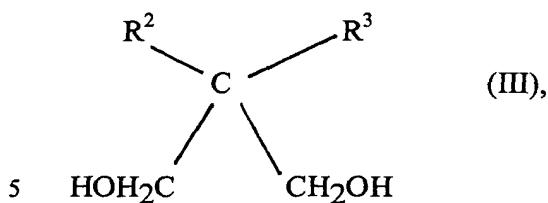
Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, 30 insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen oder Polyolen mit 1 bis 4-C-Atomen. Außerdem können auch die 5 Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

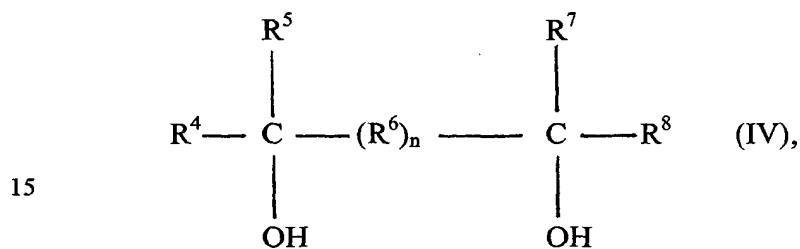
Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.- 10 Butylbenzoesäure Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sonstige Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure oder das Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1.

15 Beispiele geeigneter Polyole sind Diole, Triole, Tetrole und Zuckeralkohole, insbesondere aber Diole. Üblicherweise werden die höherfunktionellen Polyole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der 20 Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.

Geeignete Diole sind Ethylen glykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6- 25 Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane (A) eingesetzt werden.



in der R² und R³ jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R² und/oder R³ nicht 10 Methyl sein darf;



in der R⁴, R⁵, R⁷ und R⁸ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder 20 einen Arylrest stehen und R⁶ einen Alkandiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylenrest oder einen ungesättigten Alkendiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole III der allgemeinen Formel III sind alle Propandiole der Formel 25 geeignet, bei denen entweder R² oder R³ oder R² und R³ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Di-30 propylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

Als Diole IV der allgemeinen Formel IV können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

5

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

Beispiele geeigneter Tetrole sind Pentaerythrit oder Homopentaerythrit.

Beispiele geeigneter höher funktioneller Polyole sind Zuckeralkohole wie Threit, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit.

Die vorstehend genannten höherfunktionellen Polyole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

20

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.- Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

25

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind hydroxylgruppenhaltige Polybutadiene oder Polyurethane.

5 Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entst ndigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $\text{--CO-(CHR}^9\text{)}_m\text{--CH}_2\text{O--}$ aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^9 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 10 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350

Beispiele für gut geeignete aliphatische Polyesterdiole der vorstehend
25 beschriebenen Art sind die Polycaprolactondiole, die unter der Marke CAPA®
von der Firma Solvay Interrox vertrieben werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen

Formel $H\text{-(}-O\text{-(}CHR^{10}\text{)}_0\text{-)}_pOH$, wobei der Substituent R^{10} = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiol⁵ e wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Auch diese Polyole können als solche für die Herstellung der Polyurethane oder Polyester-Polyurethane verwendet werden.

10 Zur Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane können Polyamine und Aminoalkohole verwendet werden, die eine Molekulargewichtserhöhung der Grundstruktur bewirken. Wesentlich ist hierbei, daß die Polyamine und Aminoalkohole in einer Menge angewandt werden, daß noch freie 15 Isocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen im Molekül verbleiben.

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. 20 Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

25 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butyldiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenothanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 30 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden vorstehend beschriebenen Gruppen (a) werden mit Hilfe geeigneter Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur oder nach der Herstellung der Grundstruktur durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt, wodurch der erfindungsgemäße Feststoff resultiert.

Es ist erfindungswesentlich, daß bei der Umsetzung der Ausgangsprodukte (a) die vorstehend beschriebenen verknüpfenden Urethangruppen I und/oder II entstehen.

Die Auswahl der Ausgangsprodukte (a) richtet sich daher vor allem danach, ob

- (i) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Isocyanatgruppen und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Isocyanatgruppen oder
- (ii) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppen und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Hydroxylgruppen

vorhanden sind.

Im Falle (i) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Hydroxylgruppe, die mit den freien Isocyanatgruppen der Grundstruktur und/oder den Isocyanatgruppen der übrigen Ausgangsprodukten zu den verknüpfenden Urethangruppen I reagiert.

5 Im Falle (ii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Isocyanatgruppe, die mit den Hydroxylgruppen der Grundstruktur und/oder den Hydroxylgruppen der übrigen Ausgangsprodukten zu den verknüpfenden Urethangruppen II reagiert.

10 In einer dritten Variante (iii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) bereits eine vorgebildete verknüpfende Urethangruppe I oder II. Außerdem enthalten diese Ausgangsprodukte (a) mindestens zwei, insbesondere zwei, reaktive funktionelle Gruppen, die mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen in weiteren Ausgangsprodukten zu den zweibindigen funktionellen Gruppen (c) reagieren. Beispiele gut geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend 15 beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (e) und (f), von denen die Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen besonders vorteilhaft sind und erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

20 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (i) sind demnach übliche und bekannte Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen, wie die vorstehend beschriebenen Monomeren (m3). Von diesen sind die Acrylate, insbesondere 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat, speziell 2-Hydroxyethylacrylat, von besonderem Vorteil und werden deshalb 25 erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte
30 - der nachstehend beschriebenen Diisocyanate, vorzugsweise der linearen Diisocyanate, mit

- Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe, vorzugsweise eine der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine der vorstehend beschriebenen Gruppen (a), insbesondere Acrylatgruppen, enthalten;

5

im Molverhältnis 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, insbesondere 1 : 1.

Beispiele besonders gut geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-
10 Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die Umsetzungsprodukte der

15 - vorstehend beschriebenen Addukte im Molverhältnis 1 : 1 von Diisocyanaten und Verbindungen, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe und mindestens eine Gruppe (a) enthalten, mit

20 - trifunktionellen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere drei isocyanatreaktive Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthalten,

im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die
25 Umsetzungsprodukte der Addukte von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1 mit Trimethylolpropan im Molverhältnis 1 : 1.

Weitere Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die
30 Umsetzungsprodukte von

- Triisocyanaten, insbesondere von Isocyanuraten der vorstehend beschriebenen Diisocyanate, mit
- Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (a) enthalten,

5 im Molverhältnis 1 : 1.

10 Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die Umsetzungsprodukte der Isocyanurate von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

15 Vorzugsweise werden die Varianten (i) und (ii) mit den entsprechenden Ausgangsprodukten (a) angewandt, wobei die Variante (i) bevorzugt wird. Hierbei ergeben sich weitere Vorteile, wenn die entsprechenden Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur eingesetzt werden, weswegen diese Variante ganz besonders bevorzugt angewandt wird.

20 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (e) für die Einführung der chemisch gebundenen Stabilisatoren (e) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist und die eine

25 Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Ausgangsprodukt (e) ist das Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

30 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (f) für die Einführung der chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f) sind die vorstehend

beschriebenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (f), die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (b) oder (c), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten.

5 Die feste Verbindung (B) kann aus den vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukten (a) und den Ausgangsprodukten für die Grundstruktur sowie gegebenenfalls den Ausgangsprodukten (b), (c), (e) und/oder (f) in üblicher und bekannter Weise in Lösung hergestellt werden. Es ist indes ein weiterer besonderer Vorteil der besonders vorteilhaften festen Verbindungen (B), daß sie
10 in der Schmelze ohne Probleme hergestellt werden kann, so daß die Entsorgung organischer Lösemittel entfallen kann.

Die feste Verbindung (B) ist amorph, teilkristallin oder kristallin. Vorzugsweise ist sie teilkristallin oder kristallin, weil sie hierdurch schon bei niedrigen
15 Molekulargewichten, insbesondere im Oligomerbereich, speziell von 500 bis 5.000 Dalton, blockfest und gut mahlbar ist und eine niedrigviskose Schmelze ergibt. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn sie eine enge
20 Molekulargewichtsverteilung aufweist, weil dies gleichfalls die Blockfestigkeit und die Schmelzeviskosität positiv beeinflußt. Die Einstellung des Kristallinitätsgrads und der Molekulargewichtsverteilung kann nach üblichen und bekannten Methoden erfolgen, so daß sie der Fachmann in einfacher Weise
gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche vornehmen kann.

Vorzugsweise hat die feste Verbindung (B) ein Schmelzintervall oder einen
25 Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C. Bevorzugt liegt ihre Schmelzeviskosität bei 130°C bei 50 bis 20.000 mPas.

In dem erfindungsgemäßen Stoffgemisch ist die feste Verbindung (B) vorzugsweise in einer Menge von, bezogen auf das erfindungsgemäße
30 Stoffgemisch, 5,0 bis 95, bevorzugt 10 bis 90, besonders bevorzugt 15 bis 85,

ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 und insbesondere 25 bis 75 Gew.-% enthalten.

Das erfindungsgemäße Stoffgemisch kann als Klebstoff oder Dichtungsmasse 5 oder zur Herstellung von Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden.

Die betreffenden erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten dann mindestens ein Additiv in wirksamen Mengen, wie es auf dem Gebiet der Schmelzkleber und der Dichtungsmassen üblicherweise verwendet wird.

10 Vorteilhafterweise wird das erfindungsgemäße Stoffgemisch als Beschichtungsstoff oder zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, vorzugsweise festen Beschichtungsstoffen und insbesondere Pulverlacken angewandt.

Demnach ist das erfindungsgemäße Stoffgemisch in dem erfindungsgemäßen 15 Pulverlack vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 100, bevorzugt 50 bis 98, besonders bevorzugt 55 bis 95, ganz besonders bevorzugt 55 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Pulverlack, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke auf der Basis mindestens eines 20 erfindungsgemäßen Stoffgemischs sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Bei der Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung spricht man auch von Dual Cure.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann außerordentlich 25 breit variiert werden, was ein ganz wesentlicher Vorteil ist. Hierbei richtet sich die Zusammensetzung zum einen nach der Härtungsmethode oder den Härtungsmethoden, die angewandt werden soll(en), und zum anderen nach dem Verwendungszweck der Pulverlacke (pigmentfreier Klarlack oder pigmenthaltiger farb- und/oder effektgebender Lack).

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken sind Oligomere und/oder Polymere, die thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind und eine Glasübergangstemperatur Tg von über 40°C aufweisen, wie thermisch härtbare

5 und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymere, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe

10 oder mit aktinischer Strahlung härtbare sonstige (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate, insbesondere aber Polyester.

15 Von Vorteil sind feste amorphe, teilkristalline und/oder kristalline Polyester, die terminale Gruppen enthalten, die vom Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 gebildet werden, und/oder kettenständige Endomethylentetrahydronphthalsäuregruppen enthalten. Die

20 Herstellung dieser Polyester ist üblich und bekannt und kann unter Verwendung der vorstehend bei der Herstellung der Polyester-Polyurethane beschriebenen Ausgangsprodukte durchgeführt werden.

Darüber hinaus können die erfundungsgemäßen Pulverlacke noch lackübliche

25 Additive enthalten. Beispiele geeigneter lacküblicher Additive zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken sind

- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder

30 Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate wie

Trimethylopropan-tri(meth)acrylat, oder (Meth)Acrylatgruppen enthaltende Polyisocyanate;

- Vernetzungsmittel, die die vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (b) und/oder (c) enthalten, wie Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;
- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;

- chemisch nicht gebundene Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- Slipadditive;
- 15 - Polymerisationsinhibitoren;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- 20 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- 25 - Flammenschutzmittel;
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- 30 - elektrisch leitfähige Pigmente, wie Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut

geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen;

5

- Effektpigmente, wie Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie nichtmetallische Effektpigmente wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen;
- 10 - anorganische farbgebende Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß oder organische farbgebende Pigmente wie Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen, oder
- 15 - organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

20

25

30

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- 5 Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Pulverlacken in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßem Feststoff liegen können.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise vorzugsweise durch Vermischen der Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls mindestens eines der übrigen vorstehend beschriebenen Bestandteile in der Schmelze, durch Extrusion oder Kneten, Austragen der
- 15 Schmelze aus dem Mischaggregat, Verfestigen der resultierenden homogenisierten Masse, Zerkleinern der Masse, bis die gewünschte Korngröße resultiert, sowie gegebenenfalls Sichten des resultierenden erfindungsgemäßen Pulverlacks unter Bedingungen, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen
- 20 Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Pulverlacks, daß er in Wasser dispergiert werden kann, wodurch ein

25 erfindungsgemäßer Pulverslurry-Lack resultiert.

Auch die Applikation des erfindungsgemäßen Pulverlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen beispielsweise durch elektrostatisches

30 Versprühen, wobei auch hier Bedingungen angewandt werden, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung

und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack dagegen kann mit Hilfe von Verfahren 5 und Vorrichtungen appliziert werden, wie sie üblicherweise für die Applikation von Spritzlacken angewandt werden.

Der erfindungsgemäße Pulverlack und der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack kann in den unterschiedlichsten Schichtdicken appliziert werden, so daß 10 Beschichtungen der unterschiedlichsten Stärke, insbesondere von 10 bis 250 μ m, resultieren. Die Stärke der Beschichtungen richtet sich nach dem Verwendungszweck der Beschichtungen und kann daher vom Fachmann ohne weiteres eingestellt werden.

15 Auch die Härtung der applizierten Pulverlackschichten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt.

So kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit elektromagnetischer Strahlung 20 wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahe IR-Licht (NIR) oder mit Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Verfahren und Vorrichtungen für die Härtung mit aktinischer Strahlung sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, 25 Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben.

Die thermische Härtung weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil,

5 Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der erfindungsgemäße Pulverlack oder Pulverslurry-Lack, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobillackierung, der Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating,

10 Container Coating und die Beschichtung elektrischer Bauteile, in Mit hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen oder Wicklungen von elektrischen Motoren.

15 Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyester, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

20 Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch oder anodische abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung aufweisen. Gegebenenfalls kann die Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem

25 Füller beschichtet sein.

Mit dem erfindungsgemäßen Pulverlack und Pulverslurry-Lack können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE,

30 LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeich-

nungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum 5 Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer 10 Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die erfundungsgemäßen Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen mit Hilfe des erfundungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

15

Zu diesem Zweck wird

(1) mindestens ein erfundungsgemäßer Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfundungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

20

- (1.1) einer Schmelze,
- (1.2) eines Pulvers,
- (1.3) einer Pulverslurry oder
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem 25 organischen Lösemittel

auf das vorstehend beschriebene grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

30 (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) getrocknet oder die

resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren gelassen oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand gehalten,

5 (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufgeschmolzen und

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

10 (4.1) im geschmolzenen Zustand,
(4.2) beim Erstarren und/oder
(4.3) nach dem Erstarren

mit aktinischer Strahlung gehärtet.

15 Zusätzlich zur Härtung mit aktinischer Strahlung kann bei entsprechender Zusammensetzung der Beschichtungsstoffe, Dichtungsmassen und Klebstoffe noch die thermische Härtung vor, während oder nach dem Verfahrensschritt (4) durchgeführt werden.

20 Die aus dem erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit auch über lange Zeiträume hinweg.

25 Die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken und Pulverslurry-Lacken hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher für zahlreiche Anwendungszwecke im Innen- und Außenbereich verwendbar.

30 Daher weisen auch grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile,

inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchszeit auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

5

Beispiele

Herstellbeispiel 1

10 **Die Herstellung eines (Meth)Acrylatcopolymers durch Hochtemperaturpolymerisation**

Nach dem in der europäischen Patentschrift EP-A-0 650 979 beschriebenen Verfahren wurde ein (Meth)Acrylatcopolymerat durch 15 Hochtemperaturpolymerisation hergestellt. Hierzu wurde in einem geeigneten Reaktor zu einer Vorlage aus 600 Gewichtsteilen Isopropanol bei 170°C während einer Stunde kontinuierlich eine Mischung aus 400 Gewichtsteilen Glycidymethacrylat, 1.100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat, 400 Gewichtsteilen Styrol, 100 Gewichtsteilen n-Butylacrylat und 60 Gewichtsteilen 20 Di-tert.-butylperoxid in 150 Gewichtsteilen Isopropanol zugesetzt. Es wurde noch weitere 15 Minuten polymerisiert, wonach die Polymerisation durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen wurde. Die Polymerisatlösung wurde mit Xylol auf die anderthalbfache Menge verdünnt, filtriert und in einem Dünnschichtverdampfer bei 210°C und einem Druck von 1 mbar von flüchtigen 25 Bestandteilen befreit.

Herstellbeispiel 2

30 **Die Herstellung eines (Meth)Acrylatcopolymers (A) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

In einem zweiwelligen Schneckenextruder (Typ ZSK der Firma Werner und Pfleiderer) mit gleichlaufenden Schneckenwellen eines Nenndurchmessers von 30 mm und einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 33 : 1 wurden pro Stunde 2.000 eine Mischung, bestehend aus 96,8 Gew.-% des vorstehend beschriebenen, 5 gemahlenen Copolymerisats, 1,1 Gewichtsteile 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin und 2,1 Gewichtsteile Triphenylphosphin, mit 180 Gewichtsteile Acrylsäure, die mit 100 ppm Phenothiazin stabilisiert war, bei 130 °C und einer mittleren Verweilzeiten von 7 Minuten umgesetzt.

10 **Herstellbeispiel 3**

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken

15 In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler, Heizung und Inertgaszufuhr wurden

14,76 g Trimethylolpropan,

236,36 g Hexandiol 1,6,

20 197,2 g Hydroxyethylacrylat und

0,56g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid

vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Zur Vorlage während einer Stunde 666 g Isophorondiisocyanat (IPDI) und 1,1g Dibutylzinndilaurat zudosiert. Durch die 25 exotherme Reaktion stieg die Temperatur langsam bis auf 100°C. Man ließ die resultierende Reaktionsmischung noch während 30 Minuten bei 100°C nachreagieren, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Die Schmelze wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und abkühlen gelassen. Es resultierte ein hartes, gut mahlbares Harz. Angaben über die 30 Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken

5

Das erfundungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

10 **Herstellbeispiel 5**

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken

15 Das erfundungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

Vorlage: 62 g Ethylenglykol (1 Mol),

20 45 g Butandiol 1,4 (0,5 Mol),

232 g Hydroxyethylacrylat (2 Mol) und

0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Zulauf: 420,5 g Hexamethylendiisocyanat (2,5 Mol) und

25 1 g Dibutylzinndilaurat.

Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 6

30

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken

Das erfundungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der 5 dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

Vorlage: 66,2 g Ethylenglykol,
146,6 g Polycaprolakton (Capa® 200Der Firma Solvay Interox),
10 154,66 g Hydroxyethylacrylat und
0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid,

Zulauf: 444 g Isophorondiisocyanat und
0,8 g Dibutylzinndilaurat.

Herstellbeispiel 7

Die Herstellung einer festen Verbindung (B) zur Verwendung in den erfundungsgemäßen Pulverlacken

Das erfundungsgemäße Herstellbeispiel 6 wurde wiederholt, nur daß keine 25 chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Die Schmelzeviskosität der festen Verbindungen (B)

Herstellbeispiel	3	4	5	6	7
5					

Schmelzeviskosität:

[mPas / 120°C]	11200	12300	750	3210	3400
[mPas / 130°C]	7050	8200	410	3120	2200

10 Die festen Verbindungen (B) wurden mit einem Physica Rheometer mit Platte/Platte-System charakterisiert.

15 **Beispiele 1 bis 11**

Die Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Pulverlackierungen

20 Für die Beispiele 1 bis 3 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 3 verwendet.

Für das Beispiel 4 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 4 verwendet.

25 Für die Beispiele 6 bis 7 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 5 verwendet.

30 Für die Beispiele 8 bis 10 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 6 verwendet.

Für das Beispiel 11 wurde die feste Verbindung (B) des Herstellbeispiels 7 verwendet.

5 Allen erfindungsgemäßen Pulverlacken wurden, bezogen auf den jeweiligen Pulverlack, 3 Gew.-% Darocure® 2959 (Photoinitiator), 0,5 Gew.-% Modaflow® (Verlaufshilfsmittel), 1 Gew.-% Benzoin (Entgasungshilfsmittel) zugesetzt. Des weiteren wurde in allen Pulverlacken das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) gemäß Herstellbeispiel 2 in den in der Tabelle 3 angegebenen Mengenverhältnissen
10 angewandt.

Die erfindungsgemäßen Pulverlackierungen wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

15 Die jeweilige Pulverlackzusammensetzung wurde im Ölbad bei 140°C geschmolzen, auf ein Aluminiumblech ausgegossen, nach dem Erstarren gemahlen und auf ein entfettetes Stahlblech aufgesiebt, so, daß eine ca. 70 µm dicke Lackschicht resultierte. Die aufgesiebte Pulverlackschicht wurde auf einer geregelten Heizplatte bei 140°C während 5 Minuten aufgeschmolzen. Über der
20 Heizplatte war in 30 cm Abstand eine Quecksilberdampflampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 360 nm (Hönle LTV 400) angebracht, die mit einer Schiebeblende verschlossen war. Nachdem die Pulverlackschicht geschmolzen war, wurde die Schiebeblende geöffnet und die Schmelze 30 Sekunden belichtet. Danach wurde die Blende wieder geschlossen, und das Blech wurde von der
25 Heizplatte genommen. Die Prüfung der Pulverlackierung erfolgte nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Mengenverhältnisse der Bestandteile (A) und (B), die durchgeführten Prüfungen und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pulverlackierungen

5	Beispiel/ Vergleichs- versuch	Verhältnis (A)/(B) (Gewichtsteile)	Verlauf visuell (Note ^{a)})	Erichsen- Wert ^{b)} schnitt	Gitter- schnitt	Pendel- härte ^{d)} (Note ^{c)})	Bleistift- härte (s)	MEK ^{e)}
		Nr.						
10								
	1	80/20	1	2,1	GT4	192	5H	0
	2	50/50	1	3,6	GT3	188	4H	0
	3	30/70	1	4,2	GT1	184	4H	0
	4	80/20	3	2,6	GT4	186	5H	0
15	5	80/20	1	1,2	GT4	189	5H	0
	6	50/50	1	2,3	GT3	183	4H	0
	7	30/70	1	3,8	GT1	179	4H	0
	8	80/20	1	3,4	GT3	194	5H	0
	9	50/50	1	4,9	GT1	189	4H	0
20	10	30/70	1	7,2	GT1	178	4H	0
	11	80/20	2	3,6	GT3	196	5H	0
	<u>Mit</u>							

a) Benotung: 1 = sehr gut; 2 = gut; 3 = gerade noch brauchbar; 4 = für hohe Qualitätsansprüche nicht mehr ausreichend;

b) Erichsen-Tiefung gemäß DIN EN ISO 1520: 1995-04;

c) Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409:1994-10;

d) Pendeldämpfungsprüfung nach DIN 53157: 1987-01;

e) 60 Doppelhübe mit einem mit Methylethylketon getränkten Wattebausch;

Der Vergleich der Ergebnisse in der Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäßen
5 Pulverlackierungen einen hervorragenden Verlauf und eine hervorragende
Chemikalienbeständigkeit und Härte aufwiesen. Bemerkenswert ist, daß die
Härte, die Haftfestigkeit und die Verformbarkeit der erfindungsgemäßen
Lackierungen durch das Verhältnis (A)/(B) eingestellt werden konnte, was einen
weiteren Vorteil der erfindungsgemäßen Pulverlacke darstellt.

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung

Patentansprüche

5

1. Festes Stoffgemisch, enthaltend

10

(A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;

15 und

15

(B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül.

20

2. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A) durch

25

(1) radikalische Hochtemperaturpolymerisation von

(m1) mindestens einem Methacrylat und

(m2) mindestens einem hiermit copolymerisierbaren Monomeren, wobei

30

(m3) 5,0 bis 50 Mol-% der Gesamtmenge der Monomeren (m1) und (m2) nicht polymerisierbare reaktive funktionelle Gruppen (b) tragende Monomeren sind; und

5 (2) polymeranaloge Umsetzung des resultierenden mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe (b) tragenden (Meth)Acrylatcopolymers mit

10 (m4) mindestens einer Verbindung, enthaltend mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine zur Gruppe (b) komplementäre reaktive funktionelle Gruppe (c),

15 wodurch die Gruppe (a) resultiert;

herstellbar ist.

3. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen um Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen, insbesondere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, handelt.

20 4. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) ausgewählt werden aus der Gruppe, enthaltend (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, 25 Isopropenyl-, Allyl- und Butenylethergruppen sowie Dicyclopentadienyl-

30

, Norbornenyl-, Isopropenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylestergruppen.

5. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, sind.
10. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 5,0 bis 95 Gew.-% des (Meth)Acrylatcopolymerisats (A) und 95 bis 5,0 Gew.-% der Verbindung (B) enthält.
15. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (B) über Urethan-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
20. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (B) über Urethangruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
25. 10. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) amorph, teilkristallin oder kristallin ist.
30. 11. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.

12. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur der Verbindung (B) niedermolekular, oligomer und/oder polymer ist.
5
13. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomeren und/oder polymeren Grundstruktur der Verbindung (B) olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.
- 10 14. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomeren und/oder polymeren Grundstruktur sich von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten Polyadditionscharzen, Polykondensationscharzen und/oder (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren ableitet.
15
15. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate Poly(meth)acrylate und/oder partiell verseifte Polyvinylester und die Polyadditionscharze und/oder Polykondensationsharze Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.
20
- 25 16. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylatcopolymerisat (A) und/oder die Verbindung (B) mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e) enthalten.

17. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundener Stabilisator (e) eine HALS-Verbindung verwendet wird.
- 5 18. Das feste Stoffgemisch nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundene HALS-Verbindung (e) die 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxid-4-oxy-Gruppe verwendet wird.
- 10 19. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der chemisch gebundene Stabilisator (e) in der festen Verbindung (B) enthaltend ist.
- 15 20. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (B) reaktive funktionelle Gruppen (c) enthält, die mit Gruppen (c) der eigenen Art und/oder mit komplementären funktionellen Gruppen (b), die noch in dem Methacrylatcopolymerisat (A) und/oder in mindestens einem Vernetzungsmittel vorhanden sind, thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.
- 20 21. Das feste Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Methacrylatcopolymerisat (A) und/oder die Verbindung (B) chemisch gebundene Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren enthält.
- 25 22. Verwendung des festen Stoffgemischs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.

23. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, enthaltend mindestens festes Stoffgemisch gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21.
24. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiterer mit aktinischer Strahlung härtbarer Bestandteil enthalten ist.
25. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Bestandteil ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend sonstige (meth)acrylatfunktionelle (Meth)Acrylcopolymerisate, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.
26. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der ungesättigte Polyester ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend amorphe, teilkristalline und kristalline feste Polyester mit mindestens einer terminalen Gruppe, die sich von dem Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid in Molverhältnis 1 : 1 ableitet, und/oder mindestens einer Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppe.
27. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiteres Additiv enthalten ist.
28. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver, Pulverslurries oder in organischen Lösemitteln gelöst oder dispergiert vorliegen.

29. Verwendung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate.

5

30. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man

10

(1) mindestens einen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine Dichtungsmasse gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 in der Form

15

- (1.1) einer Schmelze,
- (1.2) eines Pulvers,
- (1.3) einer Pulverslurry oder
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

20

auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

25

(2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarrt lässt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

30

(3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- (4.3) nach dem Erstarren

5 mit aktinischer Strahlung härtet.

- 31. Das Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß vor man während oder nach dem Verfahrensschritt (4) die Schicht durch Erhitzen thermisch härtet.
- 10 32. Das Verfahren nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß man mit nahem Infrarotlicht (NIR) erhitzt.
- 15 33. Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, herstellbar aus Beschichtungsstoffen, Klebstoffen oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 23 bis 28 und/oder herstellbar mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 30 bis 32.
- 20 34. Grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, enthaltend mindestens eine Beschichtung, mindestens eine Klebschicht und/oder mindestens eine Dichtung gemäß Anspruch 33.

25

Mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthaltendes festes Stoffgemisch und seine Verwendung

Zusammenfassung

5

Feste Stoffgemische, enthaltend

(A) mindestens ein festes (Meth)Acrylatcopolymerisat eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 850 bis 10.000 und einer Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts M_w/M_n von 1,0 bis 5,0, enthaltend mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung; und

(B) mindestens eine feste Verbindung, enthaltend eine Grundstruktur und, hieran gebunden, im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül;

sowie ihre Verwendung als thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.

